

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

## 锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望\*

张天富# 司洋洋# 黎意杰# 陈祖煌†

(哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院, 深圳 518055)

(2023年3月15日收到; 2023年4月12日收到修改稿)

距离发现反铁电已有70多年的历史, 其独特的电场诱导相变行为使其在储能、换能器、驱动器、电卡制冷、负电容晶体管、热管理等领域显示出了巨大的应用价值. 随着薄膜生长技术的发展及器件小型化、集成化趋势的需求, 反铁电薄膜受到越来越多的关注. 大量研究表明, 反铁电从块体到薄膜显现出与块体不同的新奇物性, 同时也面临更多挑战, 如尺寸效应使得其反铁电特性在临界厚度下减弱甚至消失等. 在此基础上, 回顾了锆酸铅基反铁电研究的发展历史, 从反铁电的起源、结构、相变到应用等方面进行了讨论. 希望能够吸引更多的研究者关注反铁电薄膜的发展, 探索未知的奥秘, 共同开发更多的新材料和新应用.

**关键词:** 反铁电, 锆酸铅, 结构, 应用**PACS:** 77.55.-g, 77.55.fg, 77.80.-e, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.72.20230389

## 1 引言

21世纪以来, 信息技术、生命科学技术、新型功能材料技术这三大关键技术的发展对世界产生了重要的影响, 其中新材料技术是科技发展的核心. 作为重要的电介质功能材料之一, 反铁电 (AFE) 材料由于其特有的双滞回线特性近年来受到广泛关注, 其场致相变行为在储能<sup>[1]</sup>、驱动器<sup>[2]</sup>、电卡制冷<sup>[3]</sup>、热开关<sup>[4]</sup>, 以及低功耗负电容晶体管<sup>[5]</sup>等领域展现出丰富的应用前景, 对整个国民经济的发展有着深刻的影响. 随着现代工业的快速发展, 特别是新能源、交通、医疗和国防工业的高速发展, 对材料的需求也逐渐转向小型化、易于集成化的薄膜形态. 在功能氧化物薄膜中, 随着厚度的降低, 更多的新奇物性和序参量竞争被挖掘和应用. 本文总结了自提出 AFE 概念以来, AFE 的起源和结构争

议、相变动力学、电学性质及其应用的研究进展. 期望本文能够帮助科研工作者加深对 AFE 的理解与认识, 吸引更多的研究者关注 AFE 薄膜的发展.

## 1.1 功能氧化物

在过去的几十年里, 人们对功能氧化物的兴趣大增, 一直非常关注功能氧化物材料的设计和应用, 其中自旋、轨道、电荷及晶格等之间的耦合, 产生了多种自由度竞争和丰富的物理特性. 在众多功能氧化物结构框架中, 钙钛矿结构功能氧化物凭借其独特的原子构型和丰富的材料体系, 在最近几十年迅猛发展的材料学领域占据了重要的一席之地, 广大科研工作者一直都对钙钛矿结构功能氧化物及其衍生物的结构、化学特性和物理性质抱以极大的研究热情. 钙钛矿功能氧化物中最具有代表性的一个体系便是铁性氧化物, 主要包括: 铁电、铁弹和铁磁等. 1942年, 美国、俄罗斯、日本的3个研究

\* 广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2020B1515020029)、深圳市科技创新项目 (批准号: JCYJ20200109112829287)、中国博士后科学基金 (批准号: 2022T150158)、广东省重大人才工程引进类 (批准号: 2019QN01C202) 和深圳市科技计划 (批准号: KQTD20200820113045083) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zuhuang@hit.edu.cn

组几乎同时发现了具有钙钛矿结构且自发极化特性的钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) 陶瓷<sup>[6]</sup>, 该发现开创了铁电、压电发展的新时代, 并促进更多铁电、压电、热释电氧化物的发现. 通过类比铁磁/反铁磁材料, 反铁电体在 1951 年被首次预言和发现<sup>[7,8]</sup>, 然而由于 AFE 零场下几乎没有极化和压电信号, 所以在电子信息技术发展的过去几十年中, 人们对其在电子领域应用的关注微乎其微. 直到近年来, AFE 材料中优越的储能特性<sup>[1,9,10]</sup>、大的电致应变行为<sup>[11]</sup>、超越能隙的光伏效应<sup>[12]</sup>、大开关比的隧道结<sup>[13]</sup>、极高的负电卡效应<sup>[14]</sup>以及负电容效应<sup>[5]</sup>等逐渐被广大研究者所挖掘, 让 AFE 材料得以重新受到激烈的讨论.

## 1.2 反铁电发展史

关于 AFE 的研究至今已有 70 多年的历史, 广大科研工作者前赴后继对 AFE 材料抱以极大的研究热情, 同样取得了丰硕的研究成果, 其中一些具有代表的重要研究进展如图 1 所示. 最早的 AFE 研究可以追溯到 1951 年, Kittel<sup>[7]</sup> 在理论上提出“双子晶格模型”(“ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ”)并预言了 AFE 的存在. 锆酸铅 ( $\text{PbZrO}_3$ , PZO) 作为 AFE 的原型材料, 是在 20 世纪 50 年代发现的第一个 AFE 材料, 这也是紧随首个钙钛矿结构铁电体 BTO 之后的重大发现<sup>[15]</sup>. 紧接着  $\text{PbZrTiO}_3$  (PZT) 固溶体的开发不仅拓展了 AFE 的研究对象, 而且为后续压电材料的发展奠定了基础<sup>[16]</sup>. 起初早在 1946 年, Megaw<sup>[17]</sup> 和 Smepard<sup>[18]</sup> 认为 PZO 是一种与 BTO 相似的四方相铁电 (FE) 材料. 随后 Shirane 等<sup>[19]</sup> 于 1950 年对 PZO 陶瓷的物理性质深入研究, 在居里温度附近发现与铁电材料不同的异常介电、比热

和热膨胀行为, 从而间接证实了 PZO 的 AFE 特性. 1951 年, Shirane 等<sup>[8]</sup> 在 227—233 °C 温度的 PZO 陶瓷中首次观测到双电滞回线, 并进一步利用 X 射线和中子衍射对 PZO 的结构进行了研究, 最终确定了 PZO 的正交结构和反平行偶极子特征. 同样在 1951 年对 PZO 电学测试中发现的弱压电信号 (直到 1997 年, Glazer 等<sup>[20]</sup> 重新审视发现该压电效应非本征贡献) 引出了 AFE 中心对称  $P6_{3m}$  空间群和非中心对称  $P6_{3a}$  空间群的困惑<sup>[21]</sup>, 使得 PZO 的结构解析经历了数十年的争论<sup>[22–24]</sup>.

20 世纪 90 年代以来, 随着人们研究兴趣从块体转向薄膜以及研究手段的多样化, 研究人员在 PZO 薄膜中发现了弱 FE 行为, 该发现被认为是证明 PZO 结构为非中心对称  $P6_{3a}$  空间群的有力证据<sup>[25]</sup>. 随着近年来 AFE 薄膜的剩余极化现象越来越多被观察到, 再度引起了人们对 AFE 结构的重新审视<sup>[26]</sup>. 同时 AFE 薄膜也显示出一个与厚度相关的 FE 行为, 有研究认为 FE 和 AFE 的共存导致了残余极化的出现<sup>[27]</sup>. 随着原子尺度透射电镜表征技术的发展, 极性畴壁的发现再度刷新了人们对 AFE 材料的传统认识<sup>[28,29]</sup>. 为了解决基态问题, 研究人员通过密度泛函理论计算, 提出了新的亚铁电 (FiE) 结构模型, 其自由能甚至低于普遍公认的模型<sup>[30]</sup>. 最近, 俄罗斯圣彼得堡理工大学 Burkovsky 等<sup>[31]</sup> 通过原位 X 射线衍射实验发现多个电场诱导的中间 FiE 结构, 该发现让 AFE 材料的结构基态更加复杂和充满争议. 与经典的反铁磁亚子格模型不同, 前期大量研究结果表明反铁电 PZO 的反平行偶极子具有“ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ”的调制周期, 尽管有部分争议显示 PZO 中存在未补偿的氧离子偏移或者 FE 相的残余, 但是目前人们普遍认为

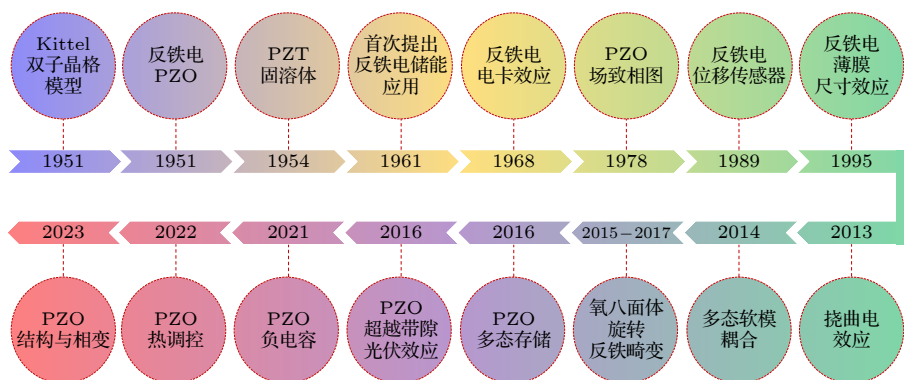


图 1  $\text{PbZrO}_3$  基反铁电体的重要进展

Fig. 1. Important developments of  $\text{PbZrO}_3$  based antiferroelectric.

其在结构上为具有中心对称的  $P6mm$  空间群的正交结构 [21,22,32,33].

以往的研究中, AFE 材料的缺陷、杂质以及表征设备的不完善阻碍了人们对其性能、结构以及内在机理的研究, 也引发了不同实验结果的争议, 包括 AFE 结构对称性 [21,24]、AFE 晶格动力学起源 [34–36] 以及 AFE 相变中序参量竞争关系等 [37,38]. 由于 AFE 零场下缺乏极化和压电信号, 所以人们对其在电子信息领域应用的关注甚少. 随着新材料的不断被发现, 包括铈酸铅、铈酸钠、铈酸银、稀土掺杂铁酸铋, 以及氟石结构氧化物等, AFE 材料的应用随之得到了推广和发展. 1961 年, Jaffe [39] 首次提出电场诱导 AFE-FE 相变伴随的非线性介电特性, 可在储能电容器中得到应用, 此后国内外研究学者前赴后继地对 AFE 储能应用进行了深入研究 [1,9,10]. 1968 年, Thacher [40] 提出反铁电 PZT 的电卡效应, 可以用作固态制冷, 随着近年来 AFE 中的大负电卡效应不断被发现, 将电卡效应研究推向新的高度. 此外, 基于电场诱导 AFE-FE 相变伴随着较大

的电致应变 (可达 1% 以上 [11]), AFE 材料在位移驱动器 [41–43] 和形状记忆 [44,45] 等方面的应用也得到了推广和发展. 近年来, AFE 的蓬勃发展还带来了一些新兴应用, 如多态存储、光伏、负电容以及热调控等.

## 2 铈酸铅基反铁电体薄膜结构与电学特性

材料的最终性能与其化学成分密切相关, 通过元素掺杂、改变组分配比等方式改善材料特定的电学、磁学和光学等性能, 是目前最常用且最简单有效的材料改性方式之一. 近几十年, 科研人员已经报道了大量通过元素掺杂方式改善 AFE 材料性能的工作. 在 PZO 反铁电材料中, 通过  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  等在  $A$  位和  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  等在  $B$  位掺杂改性可以获得新的 AFE 体系, 例如:  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46],  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47],  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] 和  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  [48], 如图 2 所示.

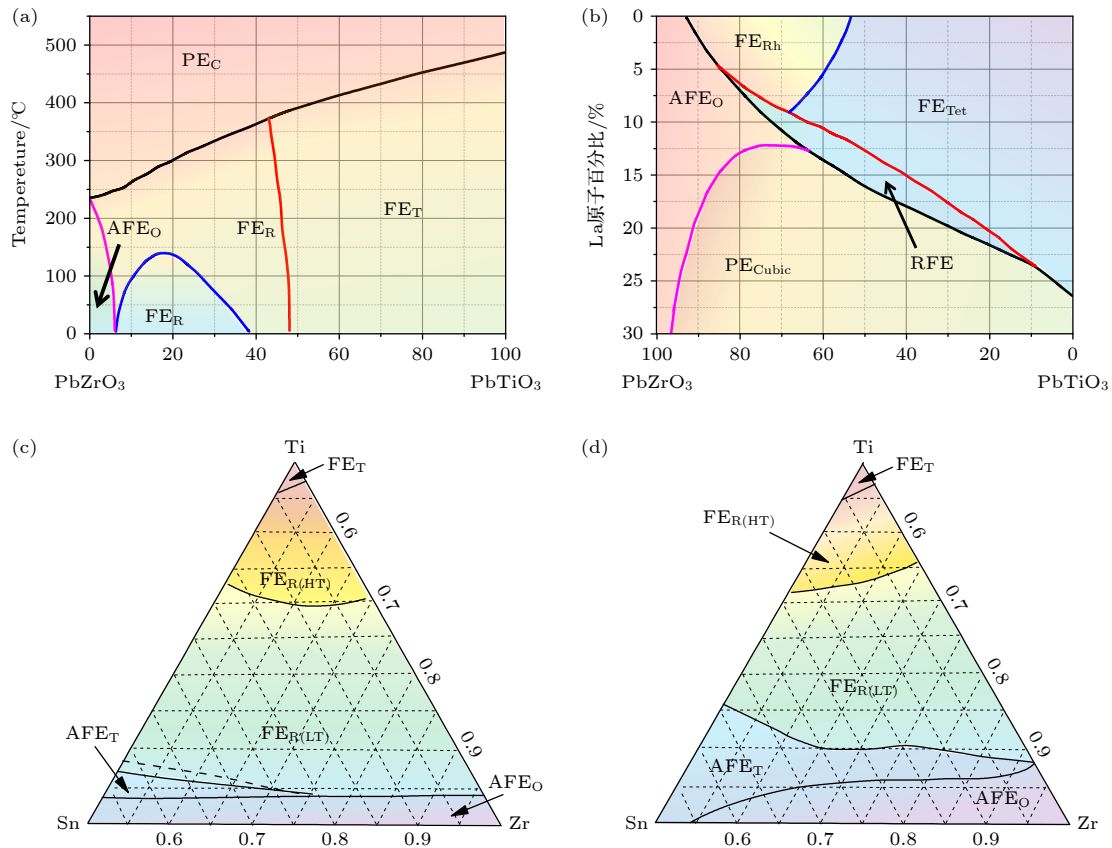


图 2  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46] (a) 和  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47] (b) 的二元相图;  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (c) 和  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (d) 的三元相图

Fig. 2. Binary phase diagram for  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46] (a) and  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47] (b); ternary phase diagram for  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (c) and  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (d).

Goldschmidt 容差因子是评价钙钛矿结构相稳定性的关键指标<sup>[49,50]</sup>:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O), \quad (1)$$

其中  $R_A$ ,  $R_B$  与  $R_O$  分别为 A 位、B 位和氧离子的离子半径, 对于 AFE 材料, 掺杂前后容差因子的变化可以有效判定在场致相变过程中 AFE 和 FE 的稳定性变化. 钙钛矿结构能够稳定存在的  $t$  值为 0.88—1.09, 对于 PZO 反铁电材料, 其容差因子  $t$  值为 0.97. 若经过元素掺杂后使得容差因子  $t$  值增大, 则 FE 相变得更加稳定, 即需要较小的电场就能使 AFE 转变为 FE; 反之, 若经过元素掺杂后使得容差因子  $t$  值减小, 则 AFE 相变得更加稳定, 即需要较大的电场才能使 AFE 转变为 FE.

## 2.1 结构特征

PZO 作为 AFE 的原型材料, 目前普遍认为其具有中心对称 *Pbam* 空间群的正交结构<sup>[51,52]</sup>, 常温下 PZO 的每个正交晶胞由 8 个立方单胞组成. 晶格常数  $a$ ,  $b$  和  $c$  分别为<sup>[52]</sup>

$$\begin{aligned} a &\approx 5.884 \text{ \AA} = \sqrt{2}a_{\text{pc}}, \\ b &\approx 11.768 \text{ \AA} = 2\sqrt{2}a_{\text{pc}}, \\ c &\approx 8.220 \text{ \AA} = 2a_{\text{pc}}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . PZO 中氧八面体的不同步旋转 ( $a^- a^0 c^0$ ) 导致铅离子在面内沿着正交晶胞的  $+a$  或  $-a$  轴方向存在反平行位移, 在室温下铅离子的平均位移为  $0.25 \text{ \AA}$ , 其反平行排列的偶极子极化方向沿立方单胞  $\langle 110 \rangle$  方向, 在外场诱导下转换为 FE 后, 其极化方向变为立方单胞  $\langle 111 \rangle$  方向<sup>[52]</sup>. PZO 块体的居里温度约为  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , 且在居里温度附近较窄温度区域内存在 FE 特性<sup>[53]</sup>, 然而在薄膜中, 居里温度不仅有较大幅度的提升, 而且介电温谱中未发现 FE 相变行为<sup>[52]</sup>.

近些年对 AFE 的重新探索发现, AFE 中存在丰富的亚稳态, 首先是 AFE 中的弱 FE 行为在薄膜中被发现, 表现出“尺寸效应”<sup>[26]</sup>, 并一度被认为是非中心对称的 *Pba2* 结构<sup>[25]</sup>, 使得人们对于 AFE 材料中心对称性提出新的质疑, 另外还有人解释这是 AFE 中共存了 FE 的结果<sup>[27]</sup>. 近期, 唐云龙等<sup>[54]</sup> 基于高分辨率透射电子显微镜确定了 PZO 相变中的晶格细节, 发现了一种新的具有角度和幅度调制的类 FE 偶极子结构, 通过改变电子束辐照时间追

踪了 PZO 中的相变细节. 他们观察到类 FE 到 AFE 相变、AFE 和局部 FE 共存、最后到 FE 的完整相变过程, 如图 3(a) 所示, 其中类 FE 具有短周期调制结构, 它在随后的 AFE-FE 相变中起着前驱体的作用, 该发现颠覆了长期以来对 PZO 相变过程的传统认知. 此外, Si 上面生长的 PZO 多晶薄膜研究中也观察到具有不相称的调制特性的 FE 结构<sup>[11]</sup>, 如图 3(b) 所示, 这是由于长程 FE 相和短程 AFE 相之间的竞争失败, 在这种情况下, 未补偿的不相称调制转化为零电场下的净剩余极化. Martin 等<sup>[55]</sup> 通过改变脉冲激光沉积过程中的氧压 (从而改变原子动能和随后的轰击效应), 发现反铁电 PZO 薄膜的极化行为可受到点缺陷的强烈影响, 沉积过程中氧压的降低导致了意想不到的“类铁电”特性, 并且通过电场调节可以观察到从 AFE 到“类铁电”的有趣演变, 见图 3(c). 到目前为止关于 AFE 薄膜中弱 FE 的结构和性能认识都没有达到共识, 由于薄膜易受到界面、应变、缺陷等因素影响, AFE 薄膜中观察到的非中心对称结构和弱 FE 行为是否为本征特性, 尚待进一步考证.

## 2.2 电学特性

### 2.2.1 温度和电场下的介电响应

AFE 的介电温谱特性与铁电体有一定的相似之处. 1) AFE 只能存在于一定的温度范围内, 即当温度高于一个临界值时, AFE 就会消失, 这个温度被定义为居里温度 ( $T_C$ ). 2) 随着温度的升高, 介电常数先增大后减小, 在  $T_C$  时介电常数达到最大值, 如图 4(a) 所示. 3) 大于  $T_C$  时, 介电常数与温度的关系服从居里-外斯定律<sup>[56–58]</sup>:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + C / (T - T_0), \quad (3)$$

其中  $\varepsilon(0)$ ,  $\varepsilon(\infty)$ ,  $C$  和  $T_0$  分别是低频介电常数、光频介电常数、居里-外斯常数和居里-外斯温度.

在薄膜中介温特性通常表现出与块体不同的特点, 一般而言薄膜表现出 (类似) 二级相变特性<sup>[52]</sup>. 为了准确描述该种相变的弥散行为, 需用修正的居里-外斯定律<sup>[56–58]</sup>:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C, \quad (4)$$

其中  $T_m$  是介电常数最大值  $\varepsilon_m$  对应的温度,  $C$  和  $\gamma$  是常数. 在衬底应变的作用下, 薄膜的相变温度会有明显的提高, Si 等<sup>[52]</sup> 发现  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 衬底上压应变外延生长 PZO 薄膜的居里温度 ( $270 \text{ }^\circ\text{C}$ )

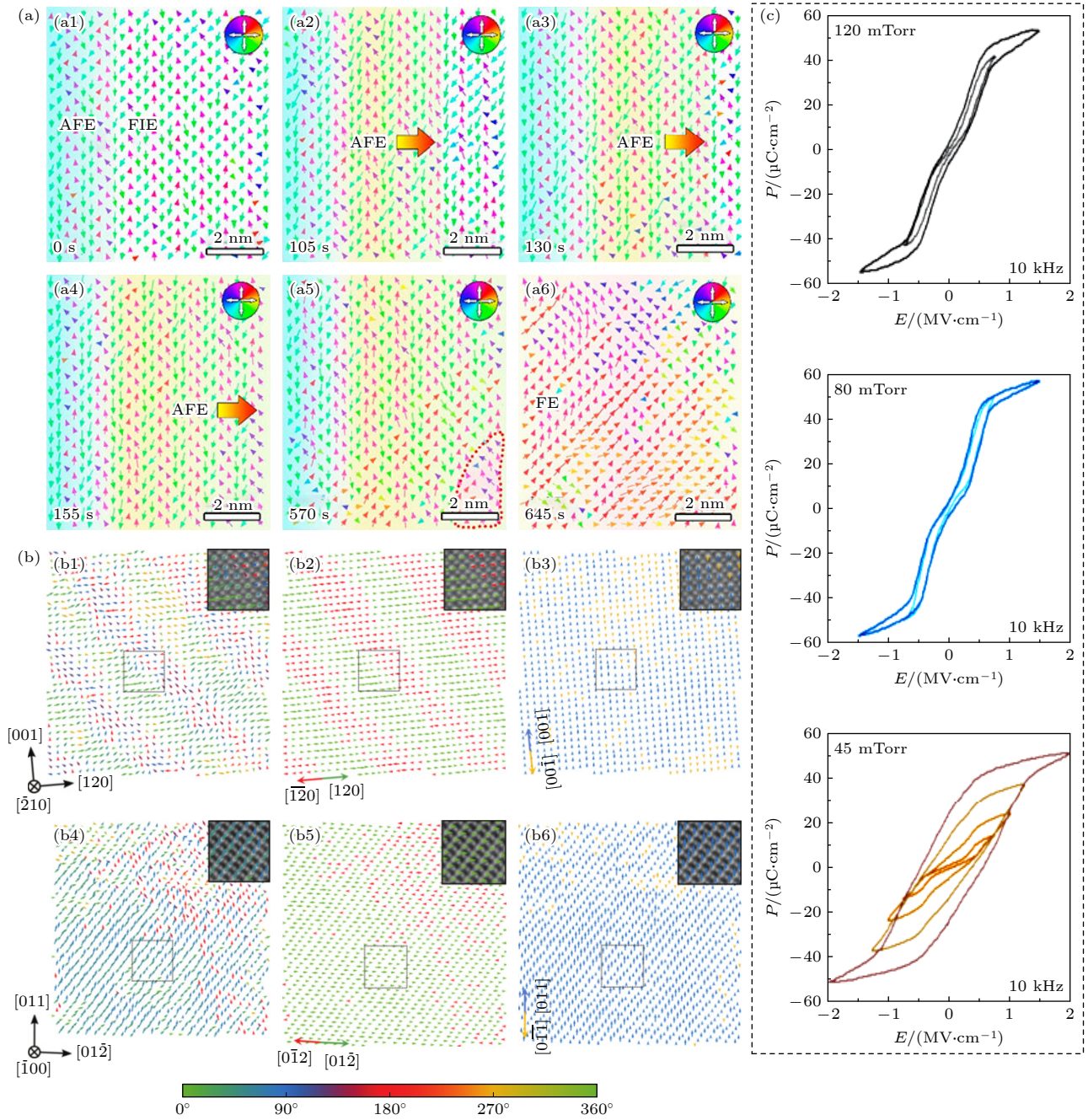


图 3 (a) 改变电子束辐照时间同一区域 PZO 薄膜的相变行为<sup>[54]</sup>; (b) 从 (001) 和 (042) 取向 PZO 薄膜中铅离子位移提取的极化构型<sup>[11]</sup>; (c) 不同生长氧压 (120, 80 和 45 mTorr, 1 Torr = 133.32 Pa) PZO 薄膜的极化行为<sup>[55]</sup>

Fig. 3. (a) Phase-boundary-driven phase transition in PZO films under the irradiation of an electron beam<sup>[54]</sup>; (b) polarization configurations extracted from Pb ions displacements in (001) and (042) oriented PZO films<sup>[11]</sup>; (c) polarization-electric field loops of PZO grown at various oxygen pressures (120, 80 and 45 mTorr, 1 Torr = 133.32 Pa)<sup>[55]</sup>.

比块体提升了近 40 °C. 更高的相变温度和 (类似) 二级相变特性, 使得薄膜比块体具有更宽泛的适用范围. AFE 与 FE 的另一个显著区别是, AFE 的介电常数随着循环直流电场表现出“双蝴蝶”曲线特性<sup>[59]</sup>. 电场从 0 增加到 AFE-FE 转变电场 ( $E_{A-F}$ ) 附近, 介电常数会迅速增加, 随着电场继续提高,

介电常数开始下降; 在降低施加电场时, 介电常数在临近 FE-AFE 转变电场 ( $E_{F-A}$ ) 附近迅速增加, 随着电场继续降低, 介电常数开始减小; 反向施加电场可以得到类似的曲线, 见图 4(b). 电场作用下的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 表现出和介电常数相同的趋势.

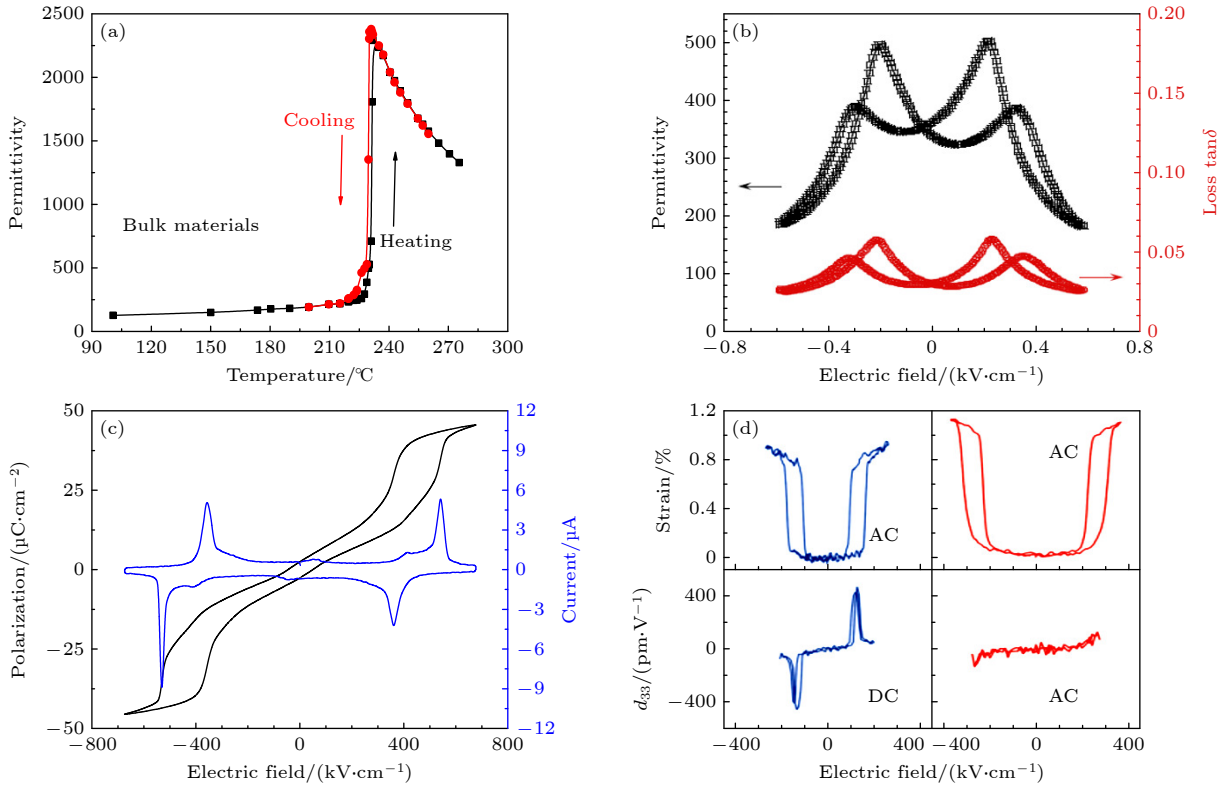


图 4 (a) PZO 块体的介电温谱图<sup>[8]</sup>; (b) PZO 基反铁电薄膜的  $C$ - $V$  特性曲线<sup>[59]</sup>; (c) PZO 薄膜的  $P$ - $E$  和  $I$ - $E$  回线<sup>[52]</sup>; (d) PZO 薄膜在直流电场  $E_{DC}$  和交流电场  $E_{AC}$  作用下的电致应变和压电系数<sup>[11]</sup>

Fig. 4. (a) Temperature dependent dielectric spectrum of PZO bulk materials, reproduced from<sup>[8]</sup>; (b)  $C$ - $V$  characteristics of PZO based AFE thin films<sup>[59]</sup>; (c)  $P$ - $E$  and  $I$ - $E$  loops of PZO thin films<sup>[52]</sup>; (d) electromechanical response as strain and effective longitudinal piezoelectric coefficient as a function of  $E_{AC}$  and  $E_{DC}$ , respectively<sup>[11]</sup>.

### 2.2.2 电场诱导相变行为

早在 20 世纪 80 年代左右, 研究者便提出 AFE 在电场作用下偶极子会经历不同的翻转路径而达到最终饱和, 并给出了反铁电 PZO 的电场相图<sup>[60]</sup>, 但由于 PZO 块体漏电流大等原因难以承受高电场, 所以 PZO 的电场相图一直没有从实验上观测到. 尽管 AFE 与 FE 在外电场的作用下均具有极化和退极化行为, 但是二者却有明显的区别. 对于 AFE, 当电场大于转变电场  $E_{A-F}$  时, 偶极子的取向会沿着同一方向进行重新排列, 表现出铁电性; 当电场降低至小于转变电场  $E_{F-A}$  时, 偶极子的取向会回到反平行状态, 表现出反铁电性. 因此, AFE 和 FE 的电滞回线有两点不同: 一是无外加电场时, 理想情况下 AFE 的宏观剩余极化为零; 二是由于电场诱导的 AFE-FE 相变, AFE 会表现出双电滞回线行为, 如图 4(c) 所示<sup>[52]</sup>. 在 AFE-FE 相变过程中, 反平行排列的偶极子在较短的时间内完成重新分布, 同时上下电极也会诱导出感应电荷, 进而伴随着较大的极化电流, 极化电流峰值对应的

电场就是相转变电场, 同样撤去电场亦会得到较大的退极化电流, 如图 4(c) 所示<sup>[52]</sup>. 总体来看, 4 个相变电流峰亦是 AFE 的一个重要特征. 此外, 在足够高的电场下, 正交相或四方相的 AFE 转变为三方相 FE, 该相变过程同时伴随着晶格参数的变化, 宏观表现出较大的电致应变 (高达 1%<sup>[11]</sup>), 如图 4(d) 所示. 独特的场致相变能够提供较大的应变, 这使得 AFE 材料在除储能领域之外, 在应变传感、微驱动器等领域也具有广阔的应用前景.

## 3 反铁电体物理探索

### 3.1 反铁电的起源

对于 AFE 的起源, Kittel 的“双子晶格模型”<sup>[8]</sup> (图 5(a)) 在当下来看, 对于理解许多 AFE 氧化物并不准确. 随着第一性原理计算的兴起, 人们普遍认为材料的结构、相变与晶格振动模有极大的关系. 对于传统 FE 而言, 其起源可以用软模理论来解释, 主要由于布里渊区中心极化模的软化所致.

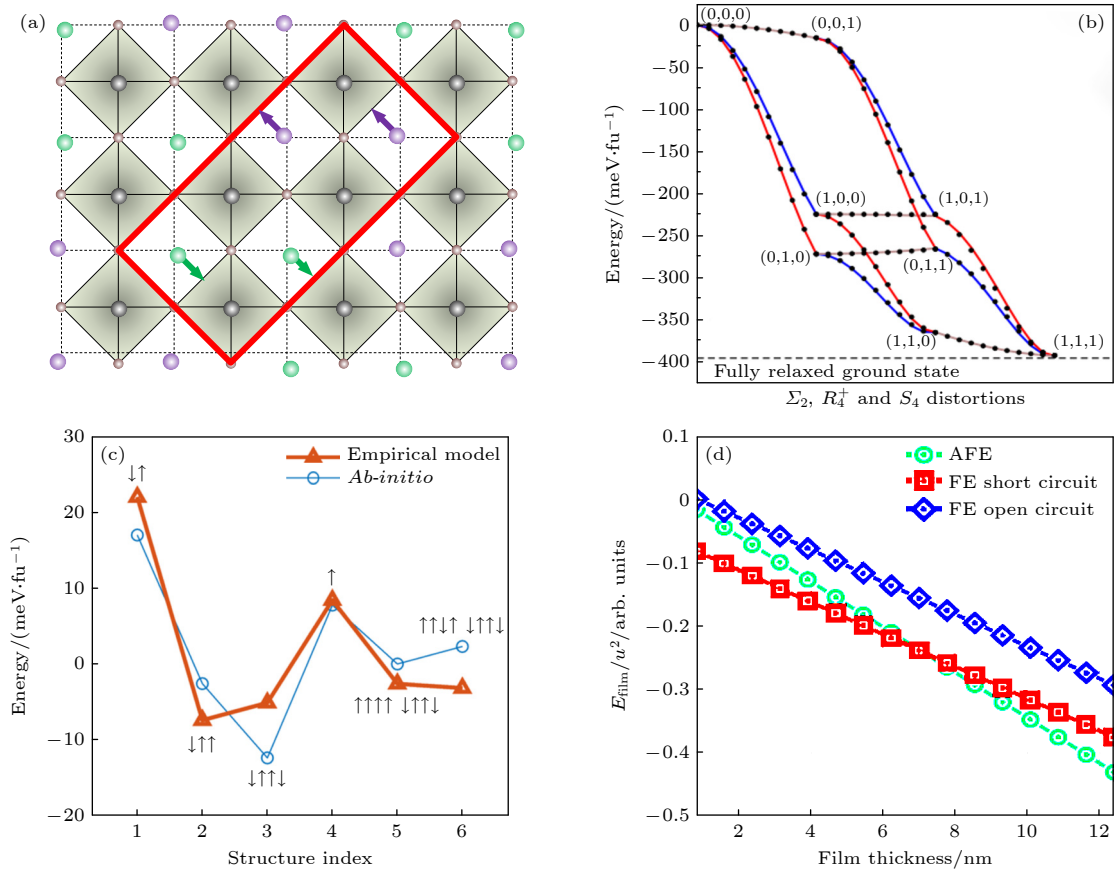


图 5 (a) Kittel 提出的双子晶格模型; (b) 不同组合多态软模的能量<sup>[62]</sup>; (c) PZO 中可能存在的调制结构及其能量<sup>[31]</sup>; (d) AFE/FE 能量与 PZO 薄膜厚度的关系<sup>[71]</sup>

Fig. 5. (a) Antiferroelectric structure model proposed by Kittel; (b) energy difference for different combination of multisoft mode<sup>[62]</sup>; (c) proposed modulation structure in PZO and the corresponding energy<sup>[31]</sup>; (d) dependence of the AFE/FE energy on thickness of PZO thin film<sup>[71]</sup>.

然而 AFE 的起源则更为复杂且充满争议, 早年前 Ostapchuk 等<sup>[61]</sup> 认为布里渊区中的  $R$ (沿  $q_R = 2\pi(1/2, 1/2, 1/2)/a$  方向的声子振动模) 和  $\Sigma$ (沿  $q_\Sigma = 2\pi(1/4, 1/4, 0)/a$  方向的声子振动模) 的软化共同导致 AFE 结构的转变. Hlinka 等<sup>[36]</sup> 后来提出一种铁电模与氧八面体转动的两种模共同作用导致 AFE 的出现. 同年 Íñiguez 等<sup>[62]</sup> 揭示了反铁畸变模式 (包括氧八面体在结构中的协同旋转) 的关键作用, 认为布里渊区中  $R_4^+$  软化导致的反铁畸变 (或氧八面体旋转),  $\Sigma_2$  软化导致的反铁电位移, 以及  $S_4$ (沿  $q_S = 2\pi(1/4, 1/4, 1/2)/a$  方向的声子振动模) 软化带来的反铁电位移和反铁畸变的共同作用导致 AFE 结构的转变, 并给出了多种结构的相对能量, 如图 5(b) 所示. 许彬等<sup>[63]</sup> 通过理论计算, 进一步验证了氧八面体旋转角度对 PZO 的对称性有很大的作用. Tagantsev 等<sup>[35]</sup> 提出 AFE 的出现与挠曲电作用下布里渊区中间极化模软化有关, 然

而随即不久之后的实验验证发现 PZO 中的挠曲电耦合作用很低<sup>[64]</sup>, 因此目前对于挠曲电耦合效应产生 AFE 并没有足够的说服力. 总结来说关于 AFE 的起源仍存在一些争议: 哪些振动模的软化导致 AFE, 为何数种振动模会同时软化等.

### 3.2 相变动力学

AFE 在电场驱动下的结构相变是众多应用的基础, 然而目前国内外关于 AFE 相变动力学过程的研究较少. 2022 年, Burkovsky 等<sup>[31]</sup> 在最新的原位 X 射线衍射结构表征结果中发现, PZO 薄膜在达到饱和极化前经历了一种混合相 (FiE 和 AFE) 状态, 并给出了各种中间态的能量, 如图 5(c) 所示. 随着电场的增大, AFE 偶极子的经典调制周期被打破, 部分偶极子被翻转而显示出未补偿的极化, 最开始的  $1/4$  超结构斑点减少, 而  $1/8$  超结构斑点出现, 相关的偶极子排列由最初的 AFE 调制

↓ ↓ ↑ ↑ 转变为 ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↑ ↑ ↓; 随着电压的进一步升高, 偶极子逐渐翻转达到饱和, 但相关电学性能还有待进一步表征. Ponomareva 等<sup>[65]</sup>模拟了不同取向反铁电 PZO 外加电场驱动下的相变, 揭示了 PZO 反铁电薄膜中强的各向异性. 近年来随着高分辨透射电子显微镜 (TEM) 技术的应用, 人们得以在原子尺度观测相转变的结构演变过程. 通过 TEM 分析, 发现 AFE 会被激发为 AFE/AFD 和 FD/FE 等亚稳相, 并最终转变为 FE 结构<sup>[66,67]</sup>. 随着先进电学表征和结构表征技术的发展, 更多有关于 AFE 相变过程的细节与特点正在被发掘. 尽管当前大家对 AFE 的相变动力学过程理解一直没有达成共识, 但是基于 AFE 相变的应用并没有受到太多影响. 一般来说, AFE-FE 相变的快慢常用翻转电流的延续时长来表征, 相变过程主要受到外加电场、温度和厚度等条件影响<sup>[68,69]</sup>, 超快的极化翻转特性使得 AFE 材料在高速芯片和脉冲电容器中有很好的应用前景.

### 3.3 尺寸效应

AFE 薄膜中的尺寸效应可以看作是一个特殊的边界条件, 它意味着存在一个临界厚度, 在该临界厚度下, 会发生 AFE-FE 相变<sup>[70-72]</sup>, 这便是“尺寸效应”. 早在 20 世纪 90 年代, Ayyub 等<sup>[26]</sup>就已经实验发现, 在 Si 上面生长的 PZO 反铁电多晶薄膜, 当厚度小于一定数值时就会出现 FE 行为, 起初他们认为是界面处产生的电场所致. 后来, 有研究人员通过研究 AFE/FE 多层膜, 认为尺寸效应可能是由界面处的应变效应和表面束缚电荷共同作用的结果<sup>[73]</sup>. 在随后的研究中, 实验观察到在 PZO<sup>[72]</sup> 和 La 掺杂的 BiFeO<sub>3</sub><sup>[74]</sup> 薄膜中压应变有助于形成菱方 FE 相, 也证实了应变在尺寸效应中的贡献. Chaudhuri 等<sup>[72]</sup> 在不同厚度 PZO 外延薄膜中发现, 超薄 PZO 薄膜 (< 10 nm) 具有三方相结构, 随着 PZO 薄膜厚度的增加 (> 22 nm), 薄膜中开始形成正交相, 并结合 TEM 研究结果, 将 AFE 薄膜中 FE 行为的出现归因于界面应变. Reyes-Lillo 和 Rabe<sup>[75]</sup> 通过第一性原理得出, 在 PZO 中压应变有助于 FE 相, 而拉应变有利于 AFE 相. Mani 等<sup>[71]</sup> 基于第一性原理的有限温度模拟来预测 AFE 的临界厚度, 建立了 AFE 相和 FE 相的能量对薄膜厚度的依赖关系, 如图 5(d) 所示, 并认为尺寸效应的起源与表面效应有关.

综上所述, 关于尺寸效应的起源可能归因于多种因素. 此外, 应该注意到例外情况的存在, 如 HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 体系材料, 在极薄的情况下才会表现出 (反) 铁电特性, 在厚度超过临界值后, 其 (反) 铁电性反而会消失<sup>[76,77]</sup>. 种种结果表明, 薄膜里面的尺寸效应的起源似乎并不唯一, 尺寸效应的起源复杂且不明确是阻碍器件集成化和小型化的主要问题之一.

## 4 潜在应用

### 4.1 储能特性

随着全球经济与科技的高速发展, 人类对电力资源的需求日益增大. 因此人们一直不遗余力地开发可持续发展能源, 如风能、太阳能以及潮汐能等. 但这些清洁能源普遍存在间歇性等缺陷, 使得电力供求关系上的协调性较差. 在此类清洁能源的发展进程中, 暂时性的能量存储成为了不可或缺的一环. 随着移动互联时代的到来, 小型化便携式电子设备的普及极大地促进了电力存储方式的发展, 如燃料电池、蓄电池、电化学电容器、电介质电容器等. 电介质储能电容器相比于电化学电容器和电池, 具有超高功率密度 (10<sup>8</sup> W/kg) 以及超快速充放电能力 (微秒甚至纳秒), 如图 6(a) 所示. 目前, 电介质储能电容器已经广泛应用于工业、军事以及医疗等领域, 例如: 混合动力汽车、激光武器、空间飞行器动力系统以及心脏除颤器等, 如图 6(b) 所示. 尽管电介质储能电容器已经得到广泛的应用, 但往往受制于其较小的储能密度, 电容器的体积和质量往往占比过高, 同时小型化、集成化趋势对电容器的储能密度和效率提出了更高的要求.

目前储能特性的研究方法主要有准静态测试和动态测试, 其中准静态测试主要是基于电滞回线的积分计算, 而动态测试则是指对材料进行充-放电测试. 准静态测试方法是比较常见的一种手段, 储能密度 ( $J_{\text{total}}$ ) 和可回收能量密度 ( $J_{\text{reco}}$ ) 表达式为

$$J_{\text{total}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP, J_{\text{reco}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP, \quad (5)$$

其中  $P_r$  为剩余极化值,  $P_{\text{max}}$  为最大极化值. 目前储能电容器研究的材料可以分为 5 类, 如图 6(c) 所示. 1) 线性电介质 (LD, 或类顺电体), 如 SrTiO<sub>3</sub><sup>[78]</sup>

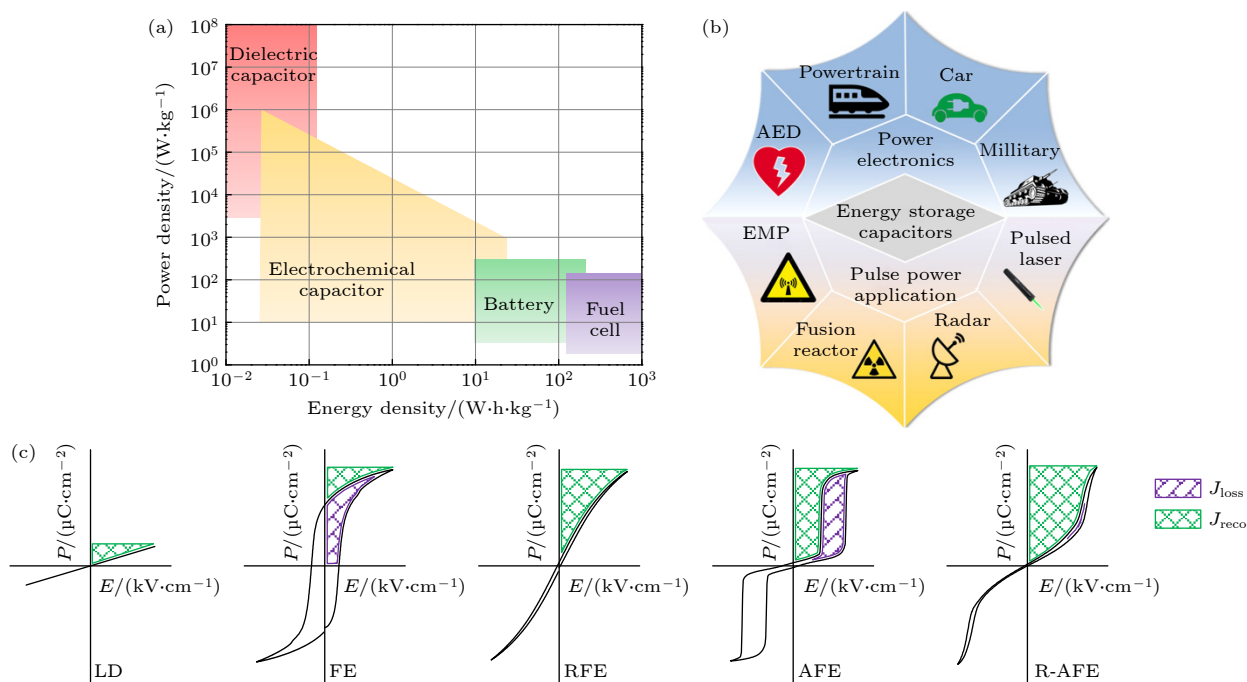


图 6 (a) 不同储能装置的对比示意图; (b) 储能电容器的部分应用场景; (c) 5 种常见的电介质材料及其储能示意图

Fig. 6. (a) Ragone plot of different energy storage devices; (b) applications for energy storage capacitors; (c) five distinctive dielectric materials and their energy storage performance.

和  $(\text{SrBi})\text{TiO}_3$ <sup>[79]</sup> 等, 此类物质具有较大的带隙, 理论具有大的击穿电场和储能效率, 但是极化强度往往较低, 所以储能密度不高. 2) 铁电体通常具有较高的介电常数, 但是常规 FE 材料由于其具有较大的剩余极化强度, 所以存在较大的能量损失和较低的储能效率. 3) 弛豫型铁电体 (RFE), 如  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ <sup>[80]</sup> 等, 具有较大的储能密度和效率, 是比较理想的储能电介质材料之一. 4) 反铁电材料, 如  $\text{PbZrO}_3$ <sup>[81]</sup> 和  $\text{AgNbO}_3$ <sup>[82]</sup> 等, 理论具有更优越的储能密度, 但常规 AFE 存在较大的电滞宽度, 因此储能效率大多低于 85%. 5) 弛豫型反铁电体 (RAFE), 集合了 AFE 和 RFE 的综合优势, 具有“窄斜”型电滞回线, 是最具有应用前景的电介质储能材料之一<sup>[83]</sup>.

具有大储能密度的 AFE 是具有应用前景的电介质储能材料之一, 自电介质储能的概念与应用被提出以来, 国内外研究学者前赴后继致力于提升 AFE 储能电容器的发展与应用, 并取得了许多优异的成果. 李敬锋等<sup>[84]</sup> 提出一种普适方法: 异价元素掺杂诱导原子位移波动策略, 如图 7(a) 所示. 该方法可以打破极化长程有序性获得弛豫特性, 同时也降低了电致应变, 有效提高了  $\text{AgNbO}_3$  反铁电的击穿电场和储能密度, 实现 AFE 电容器综合储

能性能的突破, 如图 7(b) 所示. 陈德杨等<sup>[85]</sup> 利用低能离子注入在 PZO 薄膜中实现了有序-无序的极性纳米微区, 克服了高极化率与击穿强度之间的平衡关系, 实现了高击穿电场和大极化强度, 进而获取了更高的储能密度, 如图 7(c) 所示. 中国科学院上海硅酸盐研究所、上海科技大学等系统研究了  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})\text{O}_3$  材料中源于 FE 和 AFE 相互作用的“魔梯”型多态相变, 发现该相变行为有助于在宽温度范围内获得超高的能量存储密度和良好的热稳定性<sup>[86]</sup>. 翟继卫等<sup>[87]</sup> 通过掺杂改性稳定反铁电相的同时调制非公度相, 系统研究了  $(\text{Pb}_{0.91-x}\text{Cd}_x\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{O}_3$  材料中公度相在超高电场下的储能性能, 优越的储能性能来源于从非公度 AFE 正交相到诱导的菱形 RFE 的相变. Nguyen 等<sup>[88]</sup> 构建  $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  外延多层薄膜, 并发现界面应变显著提高了多层薄膜电容器的最大极化值, 大大提高了薄膜的储能特性. 罗能能等<sup>[89]</sup> 在室温下通过在  $\text{AgNbO}_3$ - $\text{AgTaO}_3$  固溶体系统中构建相界, 可以同时实现高能量密度和效率, 并且设计的材料在宽温度范围内均显示出优异的能量存储稳定性; 张树君等<sup>[90]</sup> 采用传统固相合成技术, 在具有高禁带宽度的  $\text{NaNbO}_3$  反铁电基体的基础上, 引入局域随机场来调控 AFE

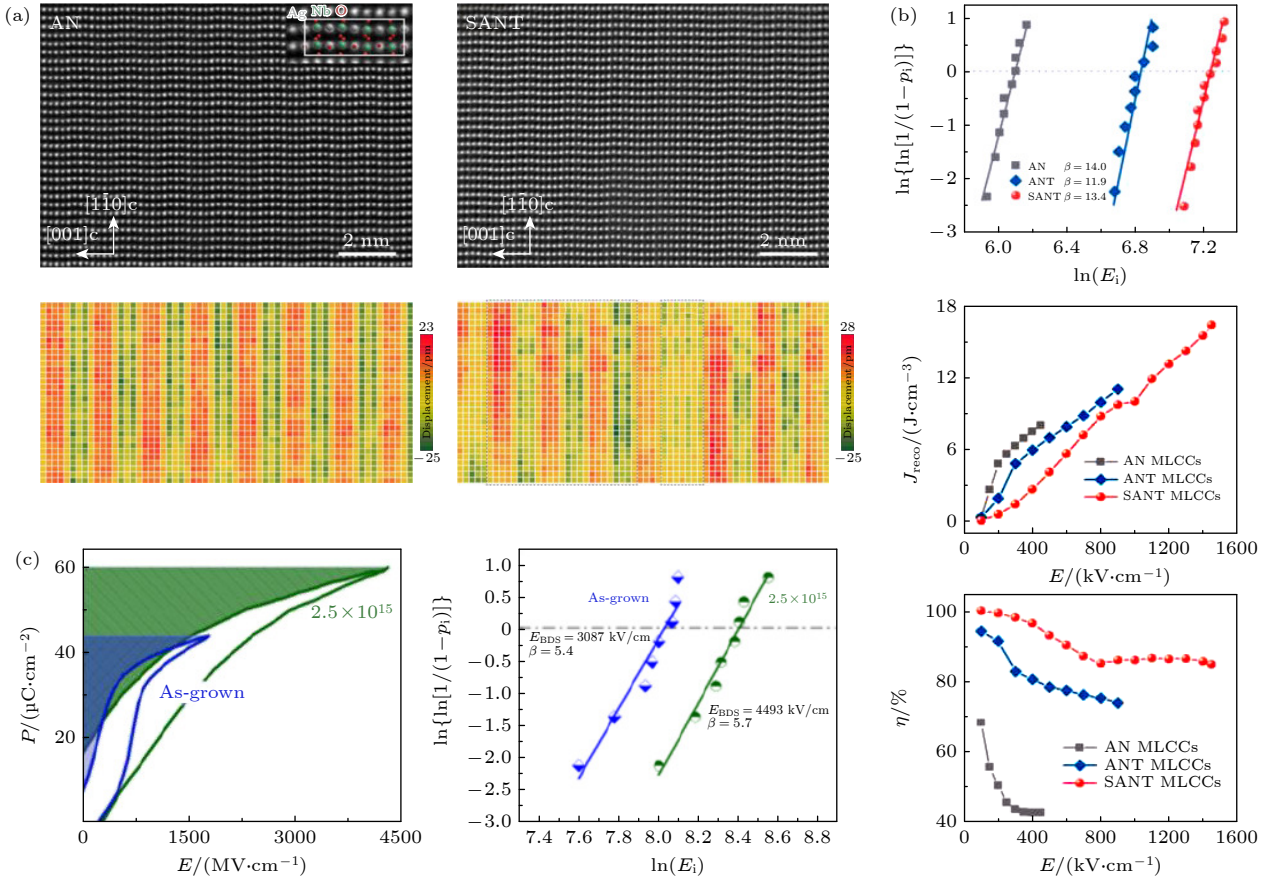


图 7 (a) 异价元素 Ta 掺杂  $\text{AgNbO}_3$  前后 Ag 和 Nb 原子  $\pm[1\bar{1}0]$  方向位移波动<sup>[84]</sup>; (b) 异价元素 Ta 掺杂  $\text{AgNbO}_3$  前后击穿电场、极化强度、储能密度、储能效率的对比<sup>[84]</sup>; (c) 离子轰击 PZO 反铁电薄膜前后的击穿电场和储能对比<sup>[85]</sup>

Fig. 7. (a) Ag and Nb atoms displacement fluctuations along  $\pm[1\bar{1}0]$  of pure  $\text{AgNbO}_3$  and Ta doped  $\text{AgNbO}_3$ <sup>[84]</sup>; (b) comparison of breakdown field, polarization, efficiency and energy storage density of pure  $\text{AgNbO}_3$  and Ta doped  $\text{AgNbO}_3$ <sup>[84]</sup>; (c) comparison of energy storage performance of PZO thin film before and after ion bombardment<sup>[85]</sup>.

陶瓷的电畴尺寸, 从而在室温下获得了具有纳米尺度电畴的 RAFe 材料. 通过原位电场同步辐射研究发现: 大的局域随机电场能明显抑制 AFE 纳米电畴在电场下的长大过程及其后 AFE-FE 的相变过程, 使得该材料能够在高电场以下具有几乎无滞后的类线性极化响应.

当下电介质储能的研究报道很多, 将近些年来提升电介质储能特性的方法总结如下.

1) 提高击穿电场: 通过引入大带隙材料可有效提高击穿电场并获取更大的储能密度<sup>[91,92]</sup>. 此外, 影响材料击穿电场的非本征因素有很多: 孔隙率<sup>[93]</sup>、晶粒尺寸<sup>[94,95]</sup>和厚度<sup>[96,97]</sup>等. 还有研究报道通过设计核壳结构<sup>[98]</sup>、优化合成工艺(包括两步烧结<sup>[99]</sup>、热压烧结<sup>[100]</sup>)等也能提高击穿电场, 但是这些手段在陶瓷中经常报道, 在薄膜中难以应用.

2) 减少电滞宽度(弛豫化): 获得弛豫特性的具体实现方法包括纳米畴设计<sup>[101]</sup>、元素掺杂<sup>[102]</sup>

(通常是少量异价元素掺杂)、相界工程<sup>[103]</sup>、引入线性电介质<sup>[104,105]</sup>(或弛豫铁电体<sup>[106,107]</sup>)、引入线性电介质(或弛豫铁电体)构建多层膜结构<sup>[108]</sup>等.

3) 延迟极化饱和过程: 有报道称离子轰击产生的本禀缺陷可延迟低场极化饱和和改善击穿电场<sup>[80]</sup>, 此外还有通过“印记效应”(Imprint)使得回线偏置提高储能密度<sup>[109]</sup>.

4) 增加极化强度: 根据储能的定义, 较大的极化强度有助于提高储能性能, 常见手段如引入高极化材料<sup>[110]</sup>等.

近年来, 尽管国内外对 AFE 储能的探索取得了丰硕的研究成果, 但仍存在一些问题需要克服.

1) 从环境保护和健康的角度来看, 铅的使用应加以控制, 重点探索和开发储能性能良好的无铅或者少铅体系材料, 如  $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 、 $\text{AgNbO}_3$  和稀土掺杂  $\text{BiFeO}_3$  等. 2) 从科学研究的角度来看, AFE 储能主要是利用 AFE-FE 相变来完成, 理解相变

动力学过程对 AFE 储能材料的开发十分有意义, 然而这方面的研究工作至今仍然比较缺乏. 3) AFE 薄膜集成化、小型化的过程中, 尺寸效应难以避免, 薄膜中 FE 相的存在会导致储能效率的降低, 因此如何克服尺寸效应一直是一个难题.

### 4.2 电卡

制冷技术的应用覆盖了生物医药、工农业生产、科学研究和日常生活等各领域. 当下的制冷技术主要依赖于传统的压缩机制冷, 难以摆脱制冷剂的使用, 人们更希望能研发一种新型的制冷技术来取代传统的压缩机制冷, 基于固态制冷的卡效应被认为是一种有效的解决方案. 卡效应是指在绝热环境中外部刺激 (如电场、磁场、应力和应变等) 的作用下导致材料温度或熵发生改变, 具体可分为电卡、磁卡和弹卡等. 与磁卡制冷所需的高磁场相比, 电卡制冷循环所需的高电场更容易产生, 而且成本更低. 所以, 电卡效应因其低成本、高达 60% 的相

对制冷循环效率、较于其他新兴制冷技术而言更高的制冷量和较低的驱动门槛, 成为有望取代的传统蒸汽压缩制冷技术的有效技术方案. 基于电卡效应制冷的卡诺循环如图 8(a) 所示, 能够准确地表征材料体系中电卡效应的等温熵变  $\Delta S$  和绝热温变  $\Delta T$  是研究电卡效应的基础条件.

在实际研究中, 测量电卡效应一般有两种方法. 一是直接测量法, 即可以通过绝热量热计、差示扫描量热计和温度传感器等仪器直接测量出在施加和移除电场时材料的温度变化或释放热量的方法. 直接法的精确度依赖于温度测量过程中的绝热条件, 对于沉积在衬底上的薄膜而言, 想要直接、准确地测量电卡效应是相当困难的, 因为薄膜和衬底之间的热扩散相当迅速且很难避免. 二是间接测量法, 一般基于 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \quad (6)$$

由于材料的极化值会根据温度的变化而发生改变,

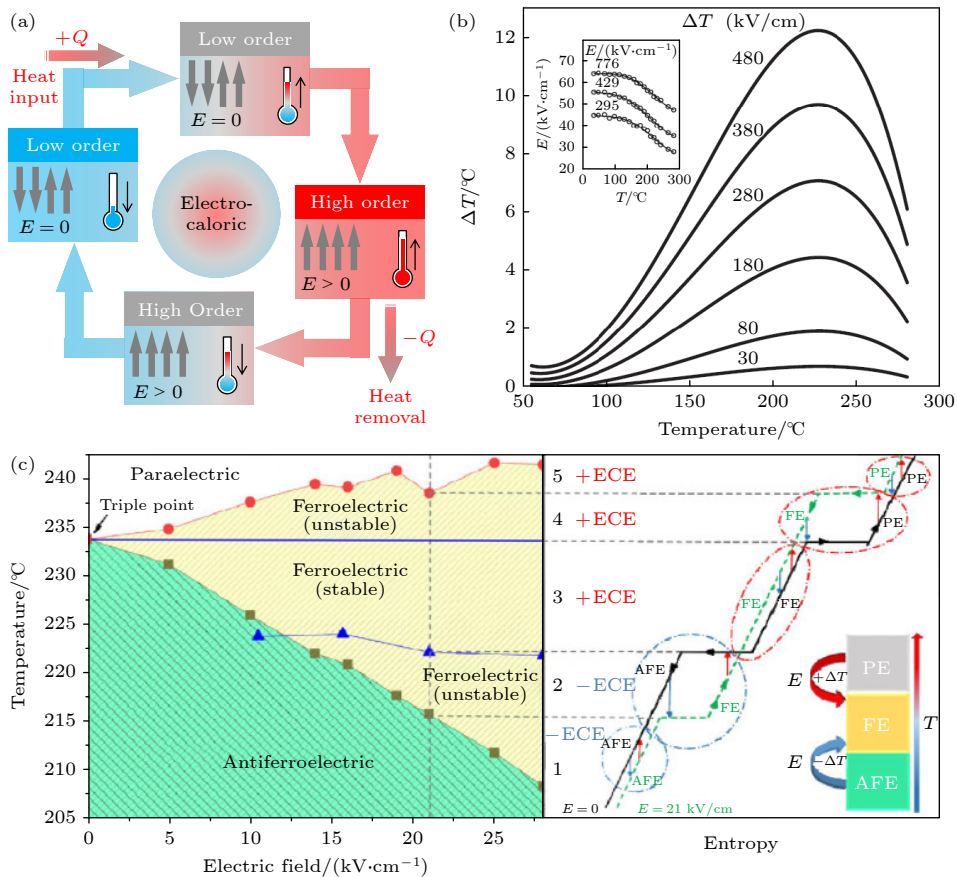


图 8 (a) 电卡效应制冷的卡诺循环; (b)  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  薄膜中的电卡温度变化  $\Delta T$ <sup>[111]</sup>; (c) 电场响应的  $\text{PbZrO}_3$  相图及  $\Delta T$ - $\Delta S$  示意图<sup>[119]</sup>

Fig. 8. (a) Carnot cycle of electrocaloric effect refrigeration; (b) temperature change  $\Delta T$  in  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  thin film<sup>[111]</sup>; (c) tentative phase diagram for  $\text{PbZrO}_3$  as a function of electric field and schematic  $\Delta T$ - $\Delta S$  diagram<sup>[119]</sup>.

从而间接计算出材料的电卡效应. 施加恒定的电场, 绝热温变 $\Delta T$ 和等温熵变 $\Delta S$ , 可以计算如下<sup>[111]</sup>:

$$\begin{aligned}\Delta T &= -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \\ \Delta S &= \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE,\end{aligned}\quad (7)$$

其中  $E_1$  和  $E_2$  分别表示初始电场和最后施加电场,  $P$  为极化强度,  $C_E$  是材料的比热容. 如上所述, 一方面, 以绝热和可逆的方式在介电材料上施加外部电场可引起绝热温度变化 $\Delta T$ ; 另一方面, 如果介电材料的温度在外加电场下保持不变, 系统的熵就会发生变化, 这称为等温熵变化 $\Delta S$ . 较大的热释电系数  $\partial P/\partial T$  是获取大的 $\Delta T$ 和 $\Delta S$ 的前提. 通常, 在相变(如 FE-PE, AFE-PE 等)附近往往存在一个较大的热释电系数.

电卡效应的研究最早可以追溯到 20 世纪 30 年代, Kobeco 和 Kurtschatov 等<sup>[112]</sup>第一次通过实验测量了罗息盐的电卡效应, 但是由于温度变化 $\Delta T$ 不大, 直到 1956 年电卡效应才再度被提出<sup>[113]</sup>. 十余年后, 美国桑迪亚国家实验室的 Thacher<sup>[40]</sup>于 1968 年记录了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.455}\text{Sn}_{0.455}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$  反铁电陶瓷在测试过程中的温度变化曲线, 在 30 kV/cm 的条件下获得了 $\Delta T = 1.6$  K 的电卡效应, 大的电卡响应被认为与 AFE 相和场致 FE 相之间的自由能差密切相关. 这些早期的研究, 绝热温变 $\Delta T$ 的数值都很小. 直到 2006 年, Mischenko 等<sup>[111]</sup>发现  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  薄膜在 480 kV/cm 电场作用下, 在居里温度附近 (226 °C) 能得到 12 K 的高绝热温变, 如图 8(b) 所示, 将电卡效应的研究推向新的高度. 一般来说, 外加电场下的绝热温变 $\Delta T$ 通常是正值, 然而在 2011 年首次观察到绝热温变 $\Delta T$ 为负值<sup>[114]</sup>. 从那时起, 负电卡效应就引起了广大科研工作者的关注<sup>[115]</sup>. 负电卡效应描述的是: 在绝热条件下, 对材料施加外加电场, 则材料自身的温度会产生降低的趋势; 撤去外加电场的过程中, 材料的温度逐渐增加. 对于 AFE 体系来说, 已经同时观察到负电卡效应<sup>[3,116]</sup>和正电卡效应<sup>[111]</sup>. 例如, 在反铁电 ( $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}$ ) $\text{ZrO}_3$  薄膜中, 在相变温度 290 K 附近, 598 kV/cm 的外电场导致绝热温变  $\Delta T = 45.3$  K<sup>[117]</sup>; 而在 PZO 薄膜中, 在相变温度为 360 K 附近, 700 kV/cm 的外电场导致绝热温变  $\Delta T$  为  $-18.5$  K<sup>[118]</sup>. 近期, Catalan 等<sup>[119]</sup>系统研究了反铁电 PZO 的电卡效应随电压和温度的变化规律, 并认为 PZO 的大电卡效应并非源于反平行亚晶格的

连续失稳, 而是源于 AFE 与 FE 之间的场致一级相变, 并给出了 PZO 电卡效应与电场/温度的初步相图, 如图 8(c) 所示. 从麦克斯韦方法出发, 提高电卡效应的基础在于提高材料的热释电系数和增大材料的外加电场. 在负电卡制冷过程中, 温度随着施加电场的改变趋势与正电卡效应随着施加电场的改变趋势是相反的. 可以预见的是, 将正电卡效应与负电卡效应同时应用于材料固体制冷过程中, 可以增加制冷材料选择范围, 相比单独利用正电卡效应或负电卡效应其制冷效率更高.

### 4.3 电致应变

精密定位技术, 特别是微米和纳米定位技术, 是 21 世纪现代科学和先进工业发展的关键技术之一, 已广泛应用于精密加工、纳米生物医学、航空航天等高科技领域. 其中具有高分辨率、高定位精度的微位移执行器是精密定位技术的核心组成部分之一. 材料的应变与电场之间的关系可以用以下张量方程来描述<sup>[2]</sup>:

$$\begin{aligned}S_{ij} &= d_{kij}E_k + M_{ijkl}E_kE_l + \dots, \\ (i, j, k, l) &= 1, 2, 3, \dots, \\ S_{ij} &= g_{kij}P_k + Q_{ijkl}P_kP_l + \dots,\end{aligned}\quad (8)$$

其中  $S$ ,  $E$  和  $P$  分别为应变、电场和极化. 线性部分反映了逆压电效应的贡献, 三阶张量  $d_{kij}$  和  $g_{kij}$  称为压电系数; 非线性部分由材料的电致伸缩效应推导出,  $M_{ijkl}$  和  $Q_{ijkl}$  是四阶张量, 称为电致伸缩系数. 只有非中心对称的晶体材料具有逆压电效应, 而电致伸缩效应几乎存在于所有的电介质中. 一般而言, FE 材料的应变不仅与本征逆压电效应、电致伸缩效应有关, 还与非本征响应密切相关, 如畴的反转、相变等因素<sup>[120,121]</sup>, 如图 9(a) 所示. 逆压电效应是指外加电场下, 内部正负电荷中心发生相对位移导致晶体产生形变的现象, 逆压电效应与正压电效应在材料中是共存的. 电致伸缩是应变与电场的次级耦合效应, 需要对材料施加高电场才能产生, 电致伸缩系数的大小与材料中阳离子排列的有序度有很大关系. 场致相变过程中的晶格畸变, 同样会影响材料的应变, 常见的场致相变类型有铁电-铁电相变(如: 三方-四方, 四方-单斜), 弛豫铁电-正常铁电相变以及反铁电-铁电相变等. 由于晶体的不对称性, 当非 180° 畴沿着外加电场方向发生转向时, 会在电场方向上产生比逆压电效应更大的应变<sup>[122]</sup>.

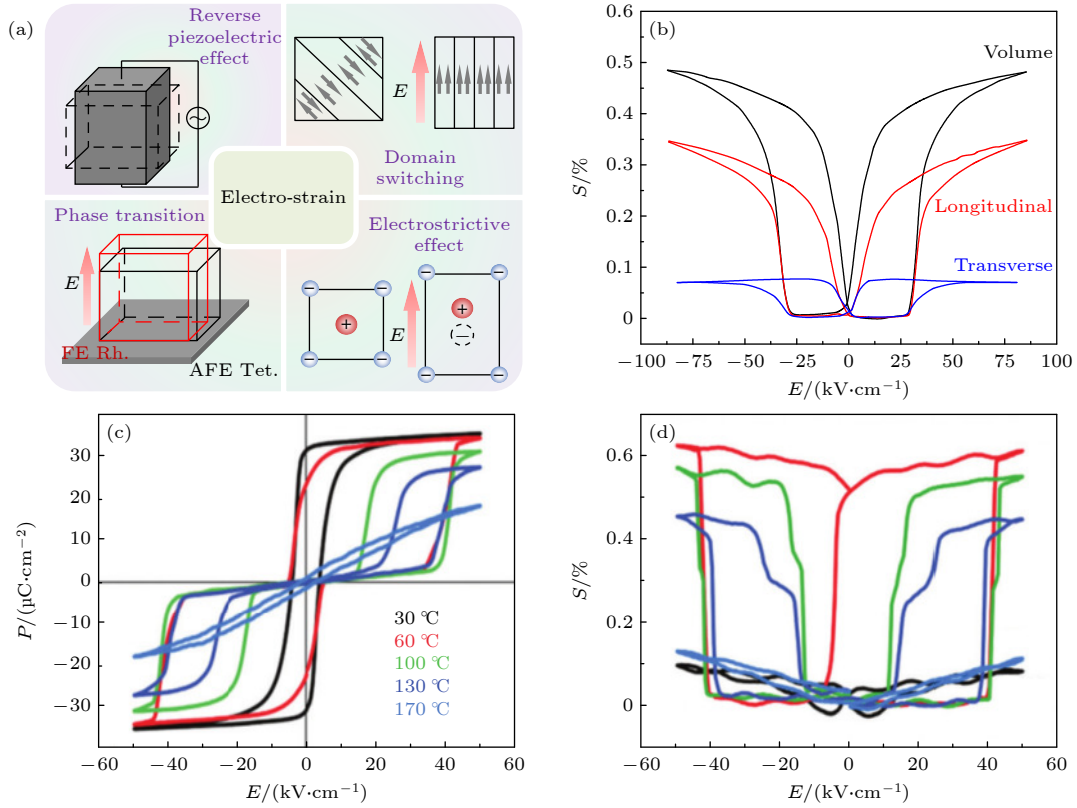


图 9 (a) 电致应变的 4 个主要组成部分; (b)  $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.10}\text{Sn}_{0.24})_{0.995}\text{O}_3$  反铁电陶瓷相变过程中应变与电场的关系<sup>[123]</sup>; PLZST 单晶 (c) 极化和 (d) 应变在选定温度下对电场的响应<sup>[45]</sup>

Fig. 9. (a) The four main components of electro-strain; (b) strain as a function of electric field during phase transition in  $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.10}\text{Sn}_{0.24})_{0.995}\text{O}_3$  ceramic, reproduced from<sup>[123]</sup>; (c) polarization and (d) strain loops of the PLZST single crystals at selected temperatures measured at 1 Hz<sup>[45]</sup>.

由于 AFE 的中心对称结构而缺乏压电, 因此 AFE 的电致应变主要来源于场致相变、畴翻转等非本征因素. 在电场或加热条件下, 从 AFE-FE 和 AFE-PE 的相变会引起急剧的应变, 在 AFE 中应变水平很容易达到 0.3%—0.6%<sup>[123]</sup>, 如图 9(b) 所示, 高于传统的 FE 和电致伸缩材料<sup>[124,125]</sup>. 早在 1968 年, Berlincourt<sup>[126]</sup> 就讨论了利用 AFE 材料的大电致应变特性制造水声换能器的可行性, 指出基于 AFE 的换能器具有结构简单、尺寸小、重量轻等优点. 近年来, 基于 AFE 薄膜的微执行器因其结构简单、性能优异而被广泛报道<sup>[41–43]</sup>, Chou 等<sup>[127]</sup> 设计了基于反铁电  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  厚膜微悬臂结构, 在 40 V 电压的激励下, 悬臂梁的振动速度高达 6767 mm/s, 悬臂梁尖端位移 45.7  $\mu\text{m}$ . 此外, 对于一些场诱导下处于亚稳态铁电相的反铁电组分, 电场诱导的相变会伴随记忆效应, 即当撤除电场后, 材料仍“记忆”为铁电状态 (残留有较大的剩余应变), 无法恢复成 AFE 的状态, 这种铁电状态只能通过温度或反向电场进行

消除, 这就是所谓的记忆效应<sup>[44,45]</sup>, 如图 9(c) 和图 9(d) 所示. AFE 表现出更快的响应时间 (约为 100 kHz) 比传统形状记忆金属合金 (约为 100 Hz) 更具有应用前景.

## 4.4 其他应用

### 4.4.1 负电容效应

负电容在克服传统晶体管中的玻尔兹曼束缚以及在超低能耗电子器件中具有应用价值, 近年来得到了广泛的研究<sup>[128]</sup>. 1976 年, Landauer 等<sup>[129]</sup> 从理论上预测了铁电材料中的负电容行为, 在偶极子极化反转过程中会经过一个瞬态过程 ( $d^2U/dP^2 < 0$ ), 这便是负电容效应. 负电容效应本质来源于晶格不对称性导致的自发极化, Salahuddin 和 Wong<sup>[130]</sup> 从晶格出发, 结合晶格中原子受到的各种微观力, 分析得到了极化强度与电场强度的  $S$  曲线关系的物理机制, 其中  $S$  曲线的负斜率区域内 ( $C < 0$ ) 是热力学不稳定的, 然而由于极化主要由外加电场主导, 且该过程时间很短, 因此很难直接

观察负电容现象. 近年来, 研究人员利用一系列手段包括引入电阻或介电层的退极化场作用, 在实现负电容的稳定性后 (即静态负电容), 越来越多的材料观察到了负电容现象 [131]. AFE 是一种在电场作用下具有 AFE-FE 转变的两态系统, 外加电场可以扰动 AFE 基态, 诱导亚稳态的 FE 相. 随着电场的增加, 在 AFE 与 FE 的相变过程中, 同样会出现  $d^2U/dP^2 < 0$  的瞬态 [132](图 10(a)). AFE 中的负电容首次观察到是在 PZO 薄膜中 [5]. 一般来说, 静态负电容和瞬态负电容分别具有电容增强和电压下降的特性. 最近在萤石结构的铪基氧化物 AFE 薄膜中也观察到了负电容行为 [133], 在一系列电阻和介质电容的作用下, 瞬态负电容能被很好地稳定. 该发现进一步表明, 在任何具有极化不稳定的双态系统中都可能存在负电容, 这拓宽了对负电容的理解.

#### 4.4.2 多态存储

虽然非易失性铁电随机存取存储器 (FRAM) 已商业化应用多年 [134], 但 FRAM 的数据存储密度有限, 从而阻碍了其进一步的应用和市场推广. 最近, 基于 4 态 AFE 的随机存取存储器 (AFRAM) 的概念被提出 [135], 有望以更低的功耗、更快的写/读速度和增强的数据存储能力来取代 FRAM. AFRAM 的原型逻辑操作主要基于 AFE 的双电滞回线特征, 正负写入电压可以在相反方向, 产生 4 个可选读出状态, 如图 10(b) 所示. 2019 年, Inter 展示了一个基于 AFE 的记忆单元 [136], AFE 的非线性行为可以提高不同逻辑状态下的电荷, 从而增加保留时间, 后期实验证明了基于  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  电容器的 3D 嵌入式动态随机存取存储器 (DRAM) 具有良好的应用电学性能, 包括快速的写/读操作时间

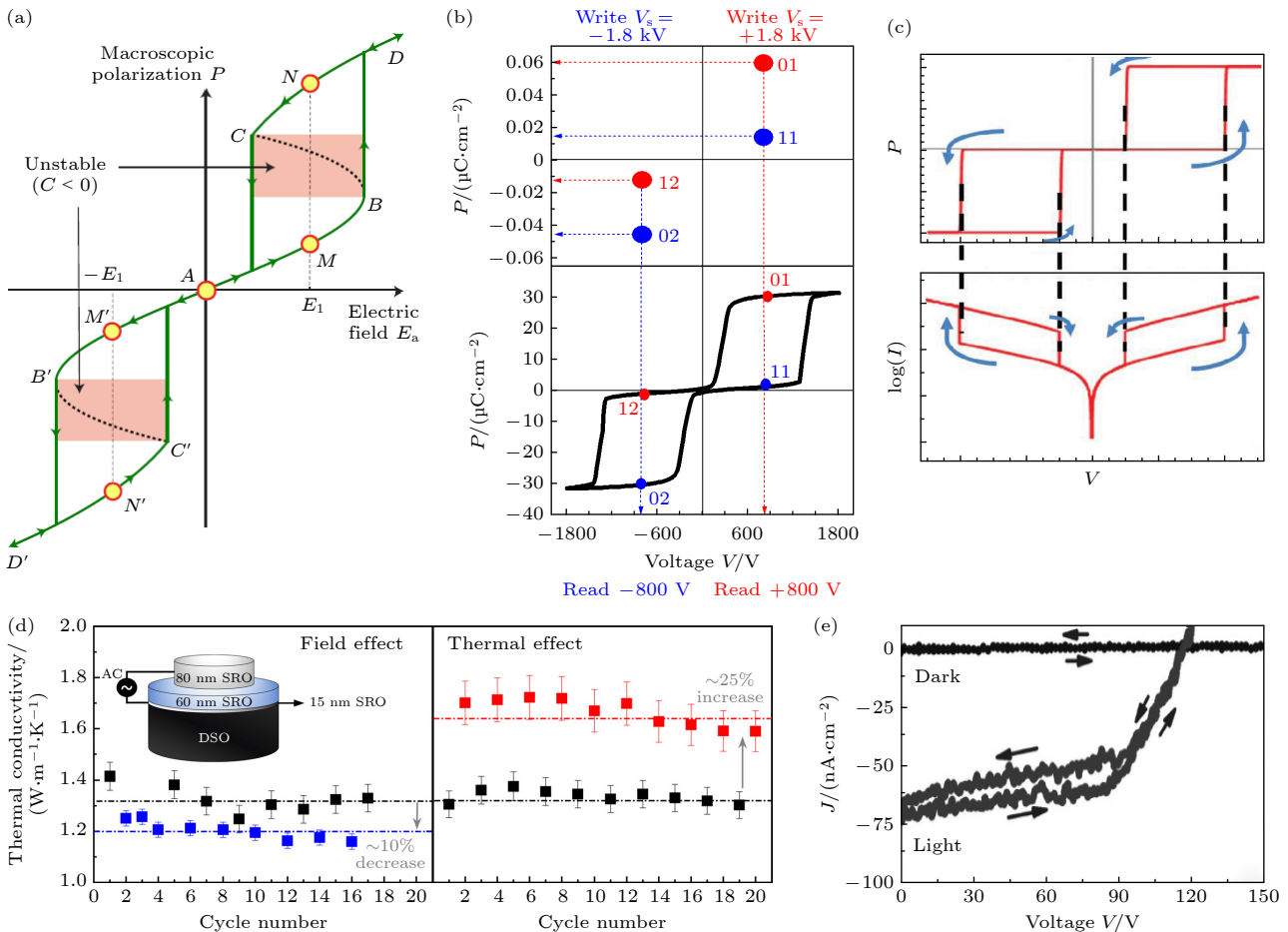


图 10 (a) 反铁电双电滞回线, 其中  $BC$  和  $B'C'$  呈现出负电容行为 [132]; (b) 反铁电随机存取存储器的 4 个可选读出状态 [135]; (c) 反铁电隧结的示意图 [13]; (d) PZO 薄膜实时高低热导率转变 [4]; (e) PZO 电容器的稳态光伏响应, 显示超过 100 V 的开路光电电压 [12]

Fig. 10. (a)  $P$ - $E$  loop of an antiferroelectric material, segments  $BC$  and  $B'C'$  represent the unstable negative capacitance ( $C < 0$ ) regions [132]; (b) four pseudo-remnant memory states marked on the loop in AFRAM [135]; (c) schematic representations of expected behaviors of antiferroelectric tunnel junctions [13]; (d) real-time switching of epitaxial PZO to low and high thermal conductivity [4]; (e) steady-state photovoltaic response of PZO capacitor, showing an open-circuit photovoltage in excess of 100 V [12].

(10 ns), 较小的工作电压 (1.8 V), 在较高温度下依然可以具有  $10^{12}$  循环稳定性. 总体而言, 目前基于 AFE 存储器器件的研究还处于起步阶段, 需要进一步的探索和表征才能应用. 潜在的多态信息存储可能使 AFE 成为未来信息存储技术的关键材料.

#### 4.4.3 隧道结

铁电隧道结的研究可追溯到 20 世纪 70 年代, Esaki 等<sup>[137]</sup> 研究了电子隧穿现象并提出了对应的理论模型, 其设想的铁电材料作为中间层, 两边为电极制成的隧道结被认为是铁电隧道结的雏形. 铁电隧道结 (ferroelectric tunnel junctions, FTJ) 的概念于 21 世纪初期被 Kohlstedt 等<sup>[138]</sup> 正式提出: 它是一种由两个电极材料夹一层超薄的铁电材料构成的三明治结构. FTJ 结构有 2 个最明显的特性: 量子隧穿效应和电阻反转效应. 施加电压的变化会导致铁电薄膜晶格的应变, 而晶格应变决定势垒层高度的变化, 因此电压的变化影响隧穿电流的变化. 当下 FTJ 已经得到了广泛的研究, 然而 AFE 由于存储信息的易失性而受到较少的关注. 近期, Apachitei 等<sup>[13]</sup> 制备了  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PbZrO}_3/\text{Co}$  反铁电隧道结, 并获得了稳定的电阻开关行为, 如图 10(c) 所示. 高低阻态开关比高达  $10^7$ , 这种巨大的隧穿电阻是由于宏观极化有序和电子输运从直接隧穿过渡到 Fowler-Nordheim 传导的交叉作用的结果, 虽然 AFE 隧道结难以保留任何用于存储器应用的信息, 但其却表现出了很好的电阻开关特性, 有望用于未来类脑计算.

#### 4.4.4 热调控

随着航空航天的发展和半导体技术的发展, 电子器件的集成和功率密度逐年增加, 如何解决设备过热引起的高温故障已成为制约设备高效稳定运行的关键问题. 高效的热管理可以解决极端环境对设备运行的影响, 保证设备在安全温度范围内的稳定运行, 是保障半导体微电子器件、航空航天、先进制造及数据存储等现代高科技领域发展的关键技术. 到目前为止, 实现这种热能的控制手段一直是有限的. 常用的方法是通过诱导结构相变来调节热导率, 如固-液相变<sup>[139]</sup>、金属-绝缘体相变<sup>[140]</sup>等. 然而, 这些材料热导率的变化只能在相变温度附近实现, 因此使用范围严重受限, 开发新的热能控制手段迫在眉睫. 近期, Hopkins 等<sup>[4]</sup> 证明了 PZO

反铁电的热导率可以在电场作用下进行可逆切换, 如图 10(d) 所示, 其可调控的热导率与电场诱导相变相关, 在电场作用下低导热系数、低对称性的正交相向高导热系数、高对称的三方相转变, 该热调控手段适用温度范围较宽, 无疑为高效的热管理提供了新思路.

#### 4.4.5 光伏效应

在传统的光伏发电中, 光照射诱导的电子-空穴对可以通过一个内置的电场进行分离, 从而使光能转化为电能. 一般来说, 光生电压的最大值等于半导体电子带隙. 然而, 自 1946 年以来, 在许多半导体中观察到一种反常的光伏效应, 即光伏器件表现出比带隙更大的光生电压<sup>[141]</sup>. 这些光电电压通常认为是源自于晶界<sup>[142]</sup>、畴壁<sup>[143]</sup> 等的累积效应 (或串联效应). 有研究发现具有非中心对称结构的材料, 即使在没有串联效应的情况下, 也可以产生带隙以上的光生电压, 这被称为体光伏效应, 并被认为是晶格非中心对称结构的一种典型特性. Pérez-Tomás 等<sup>[12]</sup> 研究了 PZO 反铁电薄膜在基态 (反极性) 和极化状态下的闭路光电流和开路光电压, 发现当极化发生翻转时, 产生了从接近零到极大光电压 ( $> 100$  V) 的急剧转变 (光电场  $> 5$  MV/cm). 从应用的角度来看, 一旦 AFE 的体光电效应被开启, 即使在没有外部偏压的情况下亦可保留极化 (即在光照下极化后的 AFE 薄膜不会回到反极性基态), 这意味着 AFE 可以在不损失光伏功能的情况下取代 FE.

## 5 总结与展望

AFE 的发现、发展历程 70 余年, 从最初的“Kittel 双子晶格模型”到现在新材料、理论和应用的百花齐放, 对于 AFE 的理解历久弥新. 尽管人们对 AFE 的认识尚存争议, 但 AFE 材料凭借其独特的结构和电学特性, 依然在现代电子应用中占据重要的一席之地. 近几十年来, 研究者在 AFE 新材料开发与设计、结构表征、应用等方面取得了瞩目的成就. 科技的不断发展、器件小型化和集成化的趋势对材料提出更高的要求, 薄膜拥有比块体拥有更多的调控手段和更为丰富的物理性能, 逐渐走进了大家的视野. 基于此, 本文介绍了过去几十年 AFE 薄膜的研究进展, 从 AFE 的结构、起源、

相变动力学、尺寸效应到各种新应用的发展, 期望帮助从事 AFE 研究的科研工作者加深对其的理解与认识.

尽管 AFE 材料已经经历数十年的研究, 但是一些基础性问题仍然值得人们进行深入的探讨和求索. 1) AFE 的起源: 从最初 Kittel 的“双子晶格模型”到软模理论<sup>[36,61,62]</sup>、氧八面体旋转<sup>[63]</sup>、挠曲电作用下布里渊区中间极化模软化<sup>[35]</sup>等, 尽管各种解释百家争鸣, 然而关于 AFE 的起源至今并未达成一致定论. 2) AFE 相变动力学过程: 不同取向电场诱导相变的各向异性<sup>[65]</sup>, 以及饱和极化前混合相<sup>[31]</sup>均表明 AFE 存在复杂的相变过程. 近年来通过 TEM 分析, 人们发现 AFE 会被电子束激发为各种亚稳相, 并最终转变为铁电, 为超快相变行为的研究增加了难度, 也使得人们对其相变动力学过程关注相对较少. 3) 薄膜尺寸效应的起源: 早在 20 世纪 90 年代就已经有学者实验发现尺寸效应, 然而迄今为止, 其起源一直是扑朔迷离, 各种解释纷至沓来, 包括界面产生的电场<sup>[26]</sup>、界面偶极子产生的退极化场<sup>[44]</sup>、界面应变效应<sup>[72]</sup>和表面束缚电荷<sup>[73]</sup>等. 总结来说, 关于尺寸效应的起源可能归因于多种因素共同作用.

最后, 结合目前功能氧化物薄膜热点领域的研究进展, 现抛砖引玉对 AFE 材料的未来研究提出以下看法.

1) 原位表征研究结构与相变: 为了实现 AFE 在储能、多态存储、形状记忆器件、致动器等方面的应用, 了解其相变、疲劳机理十分必要, 包括偶极子翻转过程、相变中间态和畴壁演化等. 利用包括原位 X 射线衍射、原子尺度 HRTEM 分析、甚至 PFM 等的原位表征可能是一种有效的方法.

2) 机器学习帮助获取新材料及开发新应用: 随着社会可持续发展和生态环境友好发展的趋势, 迫切需要开发新型无铅 (或少铅) AFE 材料, 机器学习可以帮助找到新的 AFE 材料, 并扩展 AFE 的应用范围.

3) 反铁电拓扑结构: 基于 FE 超晶格的拓扑结构一直是一个热门话题, 多年来被广泛研究<sup>[45]</sup>. 作为 FE 的对应物, AFE 序参量对边界条件、电场和温度的敏感性, 为拓扑结构的形成提供了可能.

4) 反铁电磁电耦合: AFE 与铁磁或反铁磁是否可以在单相材料或复合体系中耦合, 是一个悬而未决的问题. 掺杂 BiFeO<sub>3</sub> 中 AFE 特性和铁磁性

的共存提供了一种可能的磁电耦合. 然而, 实现磁电耦合的新形式并阐明其基本机制是一个挑战. 此外, AFE 与铁磁性的耦合可以扩展到更多的应用领域, 如多态磁电存储等.

5) 薄膜性能调控新手段: 高熵<sup>[46]</sup>、阴离子取代<sup>[47]</sup>、化学计量梯度<sup>[48]</sup>、应变梯度<sup>[49]</sup>、自支撑<sup>[50]</sup>等已经在铁性材料研究里面得到推广, 并证明是一种有效的手段, 或许可以引入到 AFE 材料中以获得意想不到的结果.

## 参考文献

- [1] Acharya M, Banyas E, Ramesh M, Jiang Y, Fernandez A, Dasgupta A, Ling H, Hanrahan B, Persson K, Neaton J B, Martin L W 2022 *Adv. Mater.* **33** 2105967
- [2] Zhang S T, Kounga A B, Jo W, Jamin C, Seifert K, Granzow T, Rödel J, Damjanovic D 2009 *Adv. Mater.* **21** 4716
- [3] Geng W, Liu Y, Meng X, Bellaiche L, Scott J F, Dkhil B, Jiang A 2015 *Adv. Mater.* **27** 3165
- [4] Aryana K, Tomko J A, Gao R, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 1573
- [5] Qiao L, Song C, Sun Y, Fayaz M U, Lu T, Yin S, Chen C, Xu H, Ren T L, Pan F 2021 *Nat. Commun.* **12** 4215
- [6] Wu J G, Gao X Y, Chen J G, Wang C M, Zhang S J, Dong S X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207701 (in Chinese) [吴金根, 高翔宇, 陈建国, 王春明, 张树君, 董蜀湘 2018 物理学报 **67** 207701]
- [7] Kittel C 1951 *Phys. Rev.* **82** 729
- [8] Shirane G, Sawaguchi E, Takagi Y 1951 *Phys. Rev.* **84** 476
- [9] He X, Chen C, Li C, Zeng H, Yi Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900918
- [10] Li D, Zhou D, Wang D, Zhao W, Guo Y, Shi Z 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111776
- [11] Yao Y, Naden A, Tian M, Lisenkov S, Beller Z, Kumar A, Kacher J, Ponomareva I, Bassiri-Gharb N 2023 *Adv. Mater.* **35** 2206541
- [12] Perez-Tomas A, Lira-Cantu M, Catalan G 2016 *Adv. Mater.* **28** 9644
- [13] Apachitei G, Peters J J P, Sanchez A M, Kim D J, Alexe M 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700126
- [14] Huang X X, Zhang T F, Gao R Z, Huang H B, Ge P Z, Tang H, Tang X G 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 21331
- [15] Wei X K, Domingo N, Sun Y, Balke N, Dumin-Borkowski R E, Mayer J 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2201199
- [16] Jaffe B, Roth R, Marzullo S 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 809
- [17] Megaw H D 1946 *Proc. Phys. Soc.* **58** 133
- [18] Smeppard R 1950 *J. Am. Ceram. Soc.* **33** 63
- [19] Shirane G, Sawaguchi E, Takeda A 1950 *Phys. Rev.* **80** 485
- [20] Corker D L, Glazer A M, Dec J, Roleder K, Whatmore R W 1997 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **53** 135
- [21] Jona F, Shirane G, Mazzi F, Pepinsky R 1957 *Phys. Rev.* **105** 849
- [22] Glazer A, Roleder K, Dec J 1993 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **49** 846
- [23] Fujishita H, Shiozaki Y, Sawaguchi E 1979 *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** 1391
- [24] Tanaka M, Saito R, Tsuzuki K 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**

- 2635
- [25] Dai X, Li J F, Viehland D 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2651
- [26] Ayyub P, Chattopadhyay S, Pinto R, Multani M 1998 *Phys. Rev. B* **57** R5559
- [27] Pintilie L, Boldyreva K, Alexe M, Hesse D 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 024101
- [28] Wei X K, Tagantsev A K, Kvasov A, Roleder K, Jia C L, Setter N 2014 *Nat. Commun.* **5** 3031
- [29] Wei X K, Vaideeswaran K, Sandu C S, Jia C L, Setter N 2015 *Adv. Mater. Inter.* **2** 1500349
- [30] Aramberri H, Cazorla C, Stengel M, Íñiguez J 2021 *npj Comput. Mater.* **7** 196
- [31] Burkovsky R G, Lityagin G A, Ganzha A E, Vakulenko A F, Gao R, Dasgupta A, Xu B, Filimonov A V, Martin L W 2022 *Phys. Rev. B* **105** 125409
- [32] Fujishita H, Katano S 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 3484
- [33] Fujishita H, Shiozaki Y, Achiwa N, Sawaguchi E 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 3583
- [34] Samara G A 1970 *Phys. Rev. B* **1** 3777
- [35] Tagantsev A K, Vaideeswaran K, Vakhrushev S B, Filimonov A V, Burkovsky R G, Shaganov A, Andronikova D, Rudskoy A I, Baron A Q, Uchiyama H, Chernyshov D, Bosak A, Ujma Z, Roleder K, Majchrowski A, Ko J H, Setter N 2013 *Nat. Commun.* **4** 2229
- [36] Hlinka J, Ostapchuk T, Buixaderas E, Kadlec C, Kuzel P, Gregora I, Kroupa J, Savinov M, Klic A, Drahekoupil J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 197601
- [37] Bussmann-Holder A, Ko J H, Majchrowski A, Górny M, Roleder K 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 212202
- [38] Ko J H, Górny M, Majchrowski A, Roleder K, Bussmann-Holder A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184110
- [39] Jaffe B 1961 *Proc. IRE* **49** 1264
- [40] Thacher P 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 1996
- [41] Liu J, An K, Liu L, He J, Chou X, Xue C 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27** 1758
- [42] An K, Liu L, Zhang P, He J, Chou X, Xue C, Zhang W 2016 *Microelectron. Eng.* **162** 45
- [43] An K, Zhang H, Chou X, Xue C, Zhang W 2016 *Micronano Lett.* **11** 803
- [44] Uchino K 2016 *Actuators* **5** 11
- [45] Zhuo F, Damjanovic D, Li Q, Zhou Y, Ji Y, Yan Q, Zhang Y, Zhou Y, Chu X 2019 *Mater. Horiz.* **6** 1699
- [46] Cordero F 2015 *Materials* **8** 8195
- [47] Haertling G H, Land C E 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 1
- [48] Pan W, Zhang Q, Bhalla A, Cross L E 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 571
- [49] Xu Y, Yang Z, Xu K, Cao Y, Tian Y, Guo L, Tian J, Tian H, Liu X, Lin L, Wang G 2021 *Chem. Eng. J.* **426** 131047
- [50] Zhao L, Liu Q, Gao J, Zhang S, Li J F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701824
- [51] Randall C A, Fan Z, Reaney I, Chen L Q, Trolrier-McKinstry S 2021 *J. Am. Ceram. Soc.* **104** 3775
- [52] Si Y, Zhang T, Chen Z, Zhang Q, Xu S, Lin T, Huang H, Zhou C, Chen S, Liu S, Dong Y, Liu C, Tang Y, Lu Y, Jin K, Guo E J, Lin X 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 51096
- [53] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 551
- [54] Jiang R J, Cao Y, Geng W R, Zhu M X, Tang Y L, Zhu Y L, Wang Y, Gong F, Liu S Z, Chen Y T, Liu J, Liu N, Wang J H, Lv X D, Chen S J, Ma X L 2023 *Nano Lett.* **23** 1522
- [55] Pan H, Tian Z, Acharya M, Huang X, Kavle P, Zhang H, Wu L, Chen D, Carroll J, Scales R, Meyers C J G, Coleman K, Hanrahan B, Spanier J E, Martin L W 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300257
- [56] Zhang T F, Tang X G, Ge P Z, Liu Q X, Jiang Y P 2017 *Ceram. Int.* **43** 16300
- [57] Zhang T F, Huang X X, Tang X G, Jiang Y P, Liu Q X, Lu B, Lu S G 2018 *Sci. Rep.* **8** 396
- [58] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X, Zhou Q F 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 095302
- [59] Hu Z, Ma B, Koritala R E, Balachandran U 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 263902
- [60] Fesenko O E, Kolesova R V, Sindeyev Y G 1978 *Ferroelectrics* **20** 177
- [61] Ostapchuk T, Petzelt J, Zelezny V, Kamba S, Bovtun V, Porokhonsky V, Pashkin A, Kuzel P, Glinchuk M, Bykov I 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2677
- [62] Íñiguez J, Stengel M, Prosandeev S, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 220103
- [63] Xu B, Hellman O, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. B* **100** 020102
- [64] Vales-Castro P, Roleder K, Zhao L, Li J F, Kajewski D, Catalan G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 132903
- [65] Lisenkov S, Yao Y, Bassiri-Gharb N, Ponomareva I 2020 *Phys. Rev. B* **102** 104101
- [66] Wei X K, Jia C L, Du H C, Roleder K, Mayer J, Dunin-Borkowski R E 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907208
- [67] Wei X K, Jia C L, Roleder K, Dunin-Borkowski R E, Mayer J 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008609
- [68] Bharadwaja S, Krupanidhi S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4541
- [69] Si M, Lyu X, Shrestha P R, Sun X, Wang H, Cheung K P, Ye P D 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 072107
- [70] Roleder K, Dee J 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 1503
- [71] Mani B, Chang C M, Lisenkov S, Ponomareva I 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 097601
- [72] Roy Chaudhuri A, Arredondo M, Hähnel A, Morelli A, Becker M, Alexe M, Vrejoiu I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054112
- [73] Boldyreva K, Pintilie L, Lotnyk A, Misirliglu I B, Alexe M, Hesse D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122915
- [74] Chen D, Nelson C T, Zhu X, Serrao C R, Clarkson J D, Wang Z, Gao Y, Hsu S L, Dedon L R, Chen Z, Yi D, Liu H J, Zeng D, Chu Y H, Liu J, Schlom D G, Ramesh R 2017 *Nano Lett.* **17** 5823
- [75] Reyes-Lillo S E, Rabe K M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 180102
- [76] Lee H J, Lee M, Lee K, Jo J, Yang H, Kim Y, Chae S C, Waghmare U, Lee J H 2020 *Science* **369** 1343
- [77] Cheema S S, Shanker N, Hsu S L, Rho Y, Hsu C H, Stoica V A, Zhang Z, Freeland J W, Shafer P, Grigoropoulos C 2022 *Science* **376** 648
- [78] Hou C, Huang W, Zhao W, Zhang D, Yin Y, Li X 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 20484
- [79] Zhao P, Tang B, Fang Z, Si F, Yang C, Liu G, Zhang S 2021 *J. Materiomics* **7** 195
- [80] Kim J, Saremi S, Acharya M, Velarde G, Parsonnet E, Donahue P, Qualls A, Garcia D, Martin L W 2020 *Science* **369** 81
- [81] Li Y Z, Lin J L, Bai Y, Li Y, Zhang Z D, Wang Z J 2020 *ACS Nano* **14** 6857
- [82] Liu Z, Lu T, Xue F, Nie H, Wang G 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba0367
- [83] Li J, Li F, Xu Z, Zhang S 2018 *Adv. Mater.* **30** e1802155
- [84] Zhu L F, Deng S, Zhao L, Li G, Wang Q, Li L, Yan Y, Qi H, Zhang B P, Chen J, Li J F 2023 *Nat. Commun.* **14** 1166
- [85] Luo Y, Wang C, Chen C, Gao Y, Sun F, Li C, Yin X, Luo C, Kentsch U, Cai X, Bai M, Fan Z, Qin M, Zeng M, Dai J, Zhou G, Lu X, Lou X, Zhou S, Gao X, Chen D, Liu J M

- 2023 *Appl. Phys. Rev.* **10** 011403
- [86] Li Z, Fu Z, Cai H, Hu T, Yu Z, Luo Y, Zhang L, Yao H, Chen X, Zhang S, Wang G, Dong X, Xu F 2022 *Sci. Adv.* **8** eabl9088
- [87] Ge G, Shi C, Chen C, Shi Y, Yan F, Bai H, Yang J, Lin J, Shen B, Zhai J 2022 *Adv. Mater.* **34** 2201333
- [88] Nguyen M D, Birkhölzer Y A, Houwman E P, Koster G, Rijnders G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200517
- [89] Luo N, Han K, Cabral M J, Liao X, Zhang S, Liao C, Zhang G, Chen X, Feng Q, Li J F, Wei Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 4824
- [90] Qi H, Zuo R, Xie A, Tian A, Fu J, Zhang Y, Zhang S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903877
- [91] Wang M, Feng Q, Luo C, Lan Y, Yuan C, Luo N, Zhou C, Fujita T, Xu J, Chen G, Wei Y 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 51218
- [92] Chen L, Long F, Qi H, Liu H, Deng S, Chen J 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2110478
- [93] Owate I O, Freer R 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 2418
- [94] Xie A, Qi H, Zuo R 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 19467
- [95] Jin Y, Wang J, Jiang L, Yao Y, Huang Y, Chen P, Chang W 2021 *Ceram. Intl.* **47** 2869
- [96] Chen G, Zhao J, Li S, Zhong L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 222904
- [97] Tong S 2021 *J. Adv. Ceram.* **10** 181
- [98] Bian F, Yan S, Xu C, Liu Z, Chen X, Mao C, Cao F, Bian J, Wang G, Dong X 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3170
- [99] Ren P, Ren D, Sun L, Yan F, Yang S, Zhao G 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 4495
- [100] Zhang G, Chen Z, Fan B, Liu J, Chen M, Shen M, Liu P, Zeng Y, Jiang S, Wang Q 2016 *APL Mater.* **4** 064103
- [101] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q H, Wang M, Lan S, Zheng Y P, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S J, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [102] Han K, Luo N, Mao S, Zhuo F, Chen X, Liu L, Hu C, Zhou H, Wang X, Wei Y 2019 *J. Materiomics* **5** 597
- [103] Yang J, Zhao Y, Lou X, Wu J, Hao X 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 4030
- [104] Ma W, Zhu Y, Marwat M A, Fan P, Xie B, Salamon D, Ye Z G, Zhang H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 281
- [105] Yuan Q, Yao F, Wang Y, Ma R, Wang H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9552
- [106] Wu Q, Zhao Y, Zhou Y, Chen X, Wu X, Zhao S 2021 *J. Alloy. Compd.* **881** 160576
- [107] Fan P, Zhang S T, Xu J, Zang J, Samart C, Zhang T, Tan H, Salamon D, Zhang H, Liu G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 5681
- [108] Silva J P B, Silva J M B, Oliveira M J S, Weingärtner T, Sekhar K C, Pereira M, Gomes M J M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807196
- [109] Nguyen M D, Houwman E P, Do M T, Rijnders G 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 193
- [110] Yan F, Bai H, Shi Y, Ge G, Zhou X, Lin J, Shen B, Zhai J 2021 *Chem. Eng. J.* **425** 130669
- [111] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [112] Kobeko P, Kurtschatov J 1930 *Z. Phys.* **66** 192
- [113] Granicher H 1956 *Helv. Phys. Acta* **29** 210
- [114] Bai Y, Zheng G P, Shi S Q 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1866
- [115] Allouche B, Hwang H J, Yoo T J, Lee B H 2020 *Nanoscale* **12** 3894
- [116] Guo M, Wu M, Gao W, Sun B, Lou X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 617
- [117] Peng B, Fan H, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
- [118] Wu M, Song D, Guo M, Bian J, Li J, Yang Y, Huang H, Pennycook S J, Lou X 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 36863
- [119] Vales-Castro P, Faye R, Vellvehi M, Nouchokgwe Y, Perpiñà X, Caicedo J M, Jordà X, Roleder K, Kajewski D, Perez-Tomas A, Defay E, Catalan G 2021 *Phys. Rev. B* **103** 054112
- [120] Damjanovic D 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2663
- [121] Jo W, Dittmer R, Acosta M, Zang J, Groh C, Sapper E, Wang K, Rödel J 2012 *J. Electroceram.* **29** 71
- [122] Li P, Zhai J, Shen B, Zhang S, Li X, Zhu F, Zhang X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [123] Park S E, Pan M J, Markowski K, Yoshikawa S, Cross L E 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1798
- [124] Zhuo F, Li Q, Zhou Y, Ji Y, Yan Q, Zhang Y, Xi X, Chu X, Cao W 2018 *Acta Mater.* **148** 28
- [125] Guo Y, Liu Y, Withers R L, Brink F, Chen H 2011 *Chem. Mater.* **23** 219
- [126] Berlincourt D A 1968 *IEEE Trans. Sonic. Ultrason.* **15** 89
- [127] Chou X, Guan X, Lv Y, Geng W, Liu J, Xue C, Zhang W 2013 *IEEE Electron Dev. Lett.* **34** 1187
- [128] Íñiguez J, Zubko P, Luk'yanchuk I, Cano A 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 243
- [129] Landauer R 1976 *Collect. Phenom.* **2** 167
- [130] Wong J C, Salahuddin S 2018 *Proc. IEEE* **107** 49
- [131] Appleby D J, Ponon N K, Kwa K S, Zou B, Petrov P K, Wang T, Alford N M, O'Neill A 2014 *Nano Lett.* **14** 3864
- [132] Hoffmann M, Wang Z, Tasneem N, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 1228
- [133] Cheema S S, Shanker N, Wang L C, et al. 2022 *Nature* **604** 65
- [134] Sheikholeslami A, Gulak P G 2000 *Proc. IEEE* **88** 667
- [135] Vopson M M, Tan X 2016 *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 1551
- [136] Morris D H, Avci U E, Young I A 2019 *EP Patent* 3576092
- [137] Esaki L, Chang L 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 653
- [138] Kohlstedt H, Pertsev N A, Rodríguez Contreras J, Waser R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125341
- [139] Guo M, Qian Y, Qi H, Bi K, Chen Y 2020 *Carbon* **157** 185
- [140] Lee S, Hippalgaonkar K, Yang F, Hong J, Ko C, Suh J, Liu K, Wang K, Urban J J, Zhang X 2017 *Science* **355** 371
- [141] Starkiewicz J, Sosnowski L, Simpson O 1946 *Nature* **158** 28
- [142] Goldstein B, Pensak L 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 155
- [143] Yang S, Seidel J, Byrnes S, Shafer P, Yang C H, Rossell M, Yu P, Chu Y H, Scott J, Ager Iii J 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 143
- [144] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [145] Nataf G F, Guennou M, Gregg J M, Meier D, Hlinka J, Salje E K H, Kreisel J 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 634
- [146] Yang B, Zhang Y, Pan H, Si W, Zhang Q, Shen Z, Yu Y, Lan S, Meng F, Liu Y, Huang H, He J, Gu L, Zhang S, Chen L Q, Zhu J, Nan C W, Lin Y H 2022 *Nat. Mater.* **21** 1074
- [147] Garcia-Castro A C, Ma Y, Romestan Z, Bousquet E, Cen C, Romero A H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2107135
- [148] Phuoc N N, Ong C 2013 *Adv. Mater.* **25** 980
- [149] Catalan G, Noheda B, McAneney J, Sinnamon L, Gregg J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 020102
- [150] Wang J, Wylie-van Eerd B, Sluka T, Sandu C, Cantoni M, Wei X K, Kvasov A, McGilly L J, Gemeiner P, Dkhil B 2015 *Nat. Mater.* **14** 985

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

# Research status and prospect of lead zirconate-based antiferroelectric films<sup>\*</sup>

Zhang Tian-Fu<sup>#</sup> Si Yang-Yang<sup>#</sup> Li Yi-Jie<sup>#</sup> Chen Zu-Huang<sup>†</sup>*(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)*

( Received 15 March 2023; revised manuscript received 12 April 2023 )

## Abstract

It has been more than 70 years since the first anti-ferroelectric was discovered. Its unique electric-field-induced phase transition behavior shows great potential applications in the fields of energy storage, electrocaloric, negative capacitance, thermal switching, etc. With the development of advanced synthesis technology and the trend of miniaturization and integration of devices, high-quality functional oxide films have received more and more attention. A large number of studies have shown that anti-ferroelectric thin film exhibits more novel properties than bulk, but it also faces more challenges, such as the disappearance of antiferroelectricity under a critical thickness induced by size effect. In this paper, we review the development history of lead zirconate-based anti-ferroelectric thin films, and discuss their structures, phase transitions and applications. We hope that this paper can attract more researchers to pay attention to the development of anti-ferroelectric thin films, so as to develop more new materials and explore new applications.

**Keywords:** antiferroelectric, lead zirconate, structure, applications**PACS:** 77.55.-g, 77.55.fg, 77.80.-e, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.72.20230389

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2020B1515020029), the Shenzhen Science and Technology Innovation Project, China (Grant No. JCYJ20200109112829287), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2022T150158), the Guangdong Major Talent Introduction Project, China (Grant No. 2019QN01C202), and the Shenzhen Science and Technology Program, China (Grant No. KQTD20200820113045083).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhuang@hit.edu.cn](mailto:zhuang@hit.edu.cn)

## 锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望

张天富 司洋洋 黎意杰 陈祖煌

### Research status and prospect of lead zirconate-based antiferroelectric films

Zhang Tian-Fu Si Yang-Yang Li Yi-Jie Chen Zu-Huang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 097704 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230389

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230389>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

锆钛酸铅薄膜的铁电疲劳微观机理及其耐疲劳性增强

Micromechanism of ferroelectric fatigue and enhancement of fatigue resistance of lead zirconate titanate thin films

物理学报. 2021, 70(14): 146302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202196>

磁斯格明子的微磁学研究进展和应用

Research progress of micromagnetic magnetic skyrmions and applications

物理学报. 2018, 67(13): 137504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180165>

基于蒙特卡罗模拟研究锆钛酸铅镧材料的中子辐照损伤

Simulation of neutron irradiation damage in lead lanthanum zirconate titanate by Monte Carlo method

物理学报. 2022, 71(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212041>

铌掺杂锆钛酸铅铁电薄膜调控CuInS<sub>2</sub>量子点的阻变性能

Resistive properties of CuInS<sub>2</sub> quantum dots regulated by niobium-doped lead zirconate titanate ferroelectric films

物理学报. 2022, 71(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220911>

柔性纤维状超级电容器的研究进展

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors

物理学报. 2020, 69(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>